



Ana Maria Braz Coelhas

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Caracterização de Produtos Petrolíferos por Técnicas Espectroscópicas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng. Luís Cabrita, Galp Energia
Co-orientador: Prof. Doutora Isabel Fonseca, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Ramos, FCT/UNL
Arguente: Eng. Joana Brito, Galp Energia
Vogal: Eng. Luís Cabrita, Galp Energia
Prof. Doutora Isabel Fonseca, FCT/UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2013

Caracterização de Produtos Petrolíferos por Técnicas Espectroscópicas.

Copyright © Ana Maria Braz Coelhas, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos produzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Gostaria de aproveitar este espaço para agradecer a todas as pessoas que, ao longo destes meses me ajudaram directa ou indirectamente, a cumprir os meus objectivos e a alcançar o fim de mais esta etapa da minha vida académica.

Ao orientador da minha dissertação, Engenheiro Luís Cabrita, agradeço a oportunidade e o privilégio que tive em puder realizar este estágio curricular ao seu comando no Laboratório da Refinaria de Sines. Estes seis meses contribuíram em muito para o enriquecimento da minha formação académica e científica. Agradeço a sua disponibilidade integral, ajuda e interesse total sobre os trabalhos que desenvolvi. É sempre uma mais valia trabalhar com pessoas de carácter que reconhecem o esforço e dedicação de quem comandam.

À Galp Energia, em especial ao director da Refinaria de Sines, Engenheiro Cordeiro Catarino, por gentilmente me ter concedido o estágio curricular que permitiu a elaboração desta dissertação de mestrado.

À Professora Isabel Fonseca, co-orientadora desta dissertação, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio incondicionais. Agradeço a amabilidade e disponibilidade com que estabeleceu a ponte entre a Faculdade e o Laboratório da Refinaria de Sines. Sem dúvida que os seus ensinamentos durante o meu mestrado estimularam o meu desejo de querer sempre saber mais e, a vontade constante de querer fazer melhor.

À Professora Ana Ramos, que em mim depositou a confiança, desde o início, para procurar por conta própria, realizar a minha dissertação na Refinaria de Sines.

À Professora Laura Ilharco, do Instituto Superior Técnico, por todos os conhecimentos que tão amavelmente me transmitiu sobre espectroscopia de infravermelho.

À Engenheira Joana Brito, com que tive o orgulho e privilégio de trabalhar, agradeço todos os incentivos e desafios, que ajudaram na melhoria das minhas investigações. Agradeço também pela amabilidade, amizade e boa disposição de todos os momentos passados. A sua sabedoria e conhecimentos transmitidos foram essenciais para que concluísse o meu trabalho com o sentimento de dever cumprido e a felicidade de quem alcança os objectivos traçados.

A todos os colaboradores que trabalham diariamente no laboratório e de uma forma directa ou indirecta contribuíram para a minha integração neste grupo de trabalho, o meu mais profundo agradecimento. Agradeço por toda a disponibilidade em me auxiliar em todos os trabalhos que desenvolvi, pela simpatia demonstrada a cada dia de trabalho, pelo companheirismo. Um agradecimento especial à Engenheira Joana Martins por tão amavelmente me ter recebido no seu gabinete, e pela disponibilidade demonstrada em todos os momentos.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia e em particular ao Departamento de Química, por ter durante estes cinco anos contribuído com todos os seus recursos para o aumento do meu conhecimento científico e me ter proporcionado uma formação excepcional em Engenharia Química e Bioquímica.

A todos os docentes e investigadores com quem tive o prazer de aprender e que contribuíram para estes anos de formação e crescimento profissional.

Aos meus amigos pela compreensão, apoio e carinho que demonstraram nesta etapa e que ajudaram a chegar ao dia de hoje e sentir orgulho do percurso que percorri.

Ao meu namorado, que esteve presente durante todos os anos da minha vida académica e em particular durante a realização desta dissertação, por todo o companheirismo, amizade e carinho que demonstrou, estou eternamente grata.

Por fim, quero agradecer aos mais importante, aqueles que me motivaram e sempre me apoiaram a seguir este que posso dizer ser um dos sonhos da minha vida. À minha família o meu mais profundo e eterno obrigado. Pais, irmãos, avós e todos os que nesta família sempre demonstraram apoio, carinho e orgulho por tudo o que consegui alcançar nestes anos e em especial agora pelo fim desta etapa. Nos momentos bons pela palavra de congratulação e nos momentos maus pelo afecto e incentivo. Obrigado.

“ Nenhum trabalho de qualidade pode ser feito sem concentração, auto-sacrifício, esforço e dúvida.”

Max Beerbohm

Resumo

O trabalho realizado foi desenvolvido no âmbito de um estágio curricular de seis meses realizado no Laboratório da Refinaria de Sines da Galp Energia.

O seu principal objetivo foi a caracterização dos produtos petrolíferos desta unidade industrial por técnicas espectroscópicas. Para tal utilizou-se Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) acoplada a um acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR).

Utilizando este tipo de análise foram desenvolvidos métodos para quantificação de amostras de biodiesel (FAME – Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos) utilizando a norma americana ASTM D7371.

Os trabalhos desenvolvidos utilizando esta norma permitiram a criação de dois métodos analíticos. O primeiro visa a determinação do teor de FAME em gasóleo e pretende substituir o método, também este de espectroscopia de infravermelho, anteriormente utilizado no laboratório, baseado na norma europeia EN 14078. O segundo método desenvolvido permite a determinação da pureza de amostras de biodiesel e vem substituir o método por cromatografia baseado na norma europeia EN 14103.

A espectroscopia FTIR-ATR permite a análise directa de amostras, sem qualquer preparação, à temperatura ambiente, sendo possível analisar amostras altamente absorventes como é o caso de soluções aquosas, o que não seria possível por espectroscopia FTIR de transmissão.

Assim, esta técnica foi utilizada para análise e caracterização dos grupos funcionais das mais variadas amostras das unidades processuais, de produtos acabados e ainda de amostras de efluentes.

O estudo desenvolvido permitiu por fim a criação de bibliotecas de espectros de infravermelho das amostras analisadas por famílias de produtos e por unidade processual. Sendo possível pesquisar nessas bibliotecas amostras de origem e composição desconhecida. Estas bibliotecas irão servir como primeira análise das amostras desconhecidas e já foram aplicadas em amostras de efluentes e contaminações de água.

Termos Chave: Refinação, Produtos Petrolíferos, Biodiesel, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Reflexão Total Atenuada.

Abstract

This work was realized during a six month internship in the Laboratory of Sines Refinery of Galp Energy.

His principal objective was the characterization of petroleum products by spectroscopy technique. For that I used Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) with an accessory Attenuated Total Reflection (ATR).

Using this type of analysis methods have been developed to quantify samples of biodiesel (FAME - Fatty Acid Methyl Esters) using the American standard ASTM D7371.

The works developed using this standard to the creation of two analytical methods. The first is aimed at determining the FAME content in diesel and want to replace the method, also this infrared spectroscopy, previously used in the laboratory, based on European Standard EN 14078. The second method developed enables determining the purity of samples of biodiesel, and replaces chromatographic method based on European Standard EN 14103.

The spectroscopy FTIR-ATR allows a direct analysis of samples without any preparation, at room temperature, being possible analysis samples highly absorbents like aqueous solutions, which would not be possible by FTIR transmission.

So, this technique was used for analysis and characterization of the functional groups of various samples of process units, of finished products and effluent samples.

The developed study allowed the creation of infrared spectrums libraries of analyzed samples by families of products and by process unit. Its possible to search in that libraries samples of unknown origin and composition. These libraries will serve as the first analysis of unknown samples and has been applied in effluent samples and contamination of water.

Keywords: Refining, Petroleum Products, Biodiesel, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Attenuated Total Reflection.

Índice Geral

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract	V
Índice Geral	VII
Índice de Figuras	XI
Índice de Tabelas	XV
Lista de abreviaturas e símbolos	XVII
1. Introdução	1
1.1 Indústria do Petróleo	1
1.2 Refinaria de Sines	2
1.2.1 Refinaria enquadramento	2
1.2.2 Unidades Processuais	2
1.2.3 Famílias de Produtos e Subprodutos	4
1.2.4 Laboratório	5
1.3 Análise de Produtos Petrolíferos	6
1.4 Métodos Espectroscópicos	6
1.4.1 Radiação electromagnética	6
1.4.2 Espectroscopia	7
1.5 Espectroscopia de Infravermelho	7
1.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	11
1.7 Reflexão Total Atenuada (ATR)	12
1.8 Acessório ATR SMART Multi-Bounce HATR	14
1.9 Biodiesel	14
1.10 Análise quantitativa de Biodiesel por FTIR	15
2. Materiais e Métodos	17
2.1 Procedimentos	17
2.1.1 Equipamento e Software	17
2.1.2 Análise de Líquidos	19
2.1.3 Análise de Sólidos	20

2.2	Análise Quantitativa	20
2.2.1	Determinação de FAME em Gasóleo – ASTM D7371	20
2.2.2	Determinação da pureza do Biodiesel – ASTM D7371 modificada.....	22
2.3	Análise Qualitativa.....	25
2.3.1	Análise de espectros.....	25
2.3.2	Subtracção de espectros.....	25
2.3.3	Biblioteca de espectros.....	25
3.	Resultados e Discussão	26
3.1	Análise Quantitativa	26
3.1.1	Determinação de FAME em Gasóleo – ASTM D7371	26
3.1.2	Determinação da pureza do Biodiesel – ASTM D7371 modificada.....	27
3.2	Análise Qualitativa.....	29
3.2.1	Análise de amostras de biodiesel	29
3.2.2	Análise de amostras de efluentes.....	31
3.3.3	Análise de Famílias de Produtos.....	36
3.3.4	Análise de amostras por unidade processual	72
3.3.5	Análise de amostras sólidas	79
3.3.6	Análise de amostras desconhecidas	83
4.	Conclusões	89
5.	Bibliografia	91
6.	Anexos.....	92
	Anexo 1 - Resultados dos cálculos para preparação dos padrões de calibração e validação da recta de calibração para a determinação de FAME em Gasóleo – ASTM D7371.....	92
	Anexo 2 – Resultados dos cálculos para preparação dos padrões de calibração e validação da recta de calibração para a determinação da pureza do biodiesel – ASTM D7371 modificada.....	94
	Anexo 3 – Análise de amostras de biodiesel	96
	Anexo 4 – Amostras por família de produtos	101
4.1	Crude	101
4.2	Nafta.....	102
4.3	Gasolina	112
4.4	Petróleo	114
4.5	Gasóleo	115

4.6 Resíduos	116
4.7 Gasóleo de Vácuo	118
Anexo 5 – Amostras de unidades processuais.....	124

Índice de Figuras

Figura 1.1: Modos de vibração molecular.	8
Figura 1.2: Grupos vibracionais da zona baixa do espectro de IV, 1000-650 cm ⁻¹	10
Figura 1.3: Tipos de substituição de anéis aromáticos.	10
Figura 1.4: Funcionamento de um acessório ATR.....	12
Figura 1.5: Interações com o cristal para diferentes ângulos de contacto.	13
Figura 1.6: Reacção de transterificação de produção de biodiesel (FAME).....	14
Figura 2.1: Acessório HATR instalado num espectrómetro FTIR Figura 2.2: Acessório HATR	18
Figura 3.1: Espectro de IV de biodiesel vegetal.	29
Figura 3.2: Espectro de Biodiesel Vegetal e de Biodiesel Animal.	31
Figura 3.3: Espectro de Infravermelho da água.	32
Figura 3.4: Espectro de Infravermelho da amostra 1 (água oleosa).	33
Figura 3.5: Espectro de Infravermelho da amostra 2 (água de injeção com camada fina de óleo).....	33
Figura 3.6: Pesquisa do espectro do óleo da Amostra 2 na biblioteca de espectros da Fábrica 3.	34
Figura 3.7: Espectro de Infravermelho da amostra 3 (água de injeção com camada grande de óleo).	35
Figura 3.8: Pesquisa do espectro do óleo da Amostra 3 na biblioteca de espectros da Fábrica 3.	35
Figura 3.9: Espectro de Infravermelho de uma amostra de crude puro.	36
Figura 3.10: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm ⁻¹ do espectro de um crude puro. ...	37
Figura 3.11: Ampliação da zona dos 1650 aos 650 cm ⁻¹ do espectro de um crude puro.....	37
Figura 3.12: Espectro de diversas amostras de crudes.	39
Figura 3.13: Espectro de Infravermelho de uma Nafta Ligeira do Fraccionamento.	40
Figura 3.14: Espectros de nafta ligeira, média e pesado do fraccionamento.	41
Figura 3.15: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm ⁻¹ dos espectros da Figura 3.14.	42
Figura 3.16: Ampliação da zona dos 1500 aos 650 cm ⁻¹ dos espectros da Figura 3.14.	43
Figura 3.17: Espectro de Infravermelho de todas as naftas da Refinaria de Sines.....	44
Figura 3.18: Ampliação da zona de 3000 aos 2800 cm ⁻¹ da Figura 3.18.....	45
Figura 3.19: Ampliação da zona de 1200 aos 650 cm ⁻¹ da Figura 3.18.	45
Figura 3.20: Espectro de infravermelho de uma gasolina platformada.	47
Figura 3.21: Ampliação da zona de 3200 a 2600 cm ⁻¹ do espectro da gasolina platformada.	48
Figura 3.22: Ampliação da zona de 1650 a 1000 cm ⁻¹ do espectro da gasolina platformada.	48
Figura 3.23: Ampliação da zona de 850 a 6950 cm ⁻¹ do espectro da gasolina platformada – zona de deformação fora do plano C-H do anel aromático.	49
Figura 3.24: Espectro de infravermelho de gasolinas platformada para diferentes programas de fabrico.	51
Figura 3.25: Ampliação da zona dos 3200 aos 2700 da Figura 3.24.....	51
Figura 3.26: Ampliação da zona dos 1700 aos 1300 da Figura 3.24.....	52

Figura 3.27: Espectro de infravermelho de uma gasolina de cracking pesada.....	53
Figura 3.28: Ampliação da zona dos 3100 aos 2700 cm^{-1} da Figura 3.27.....	54
Figura 3.29: Ampliação da zona dos 1450 aos 650 cm^{-1} da Figura 3.27.....	54
Figura 3.30: Espectro de diversas gasolinas produzidas no complexo industrial.....	56
Figura 3.31: Ampliação da zona dos 3100 aos 2700 cm^{-1} da Figura 3.30.....	56
Figura 3.32: Ampliação da zona dos 1750 aos 1100 cm^{-1} da Figura 3.30.....	57
Figura 3.33: Ampliação da zona dos 1200 aos 650 cm^{-1} da Figura 3.30.....	58
Figura 3.34: Espectro de infravermelho de uma amostra de petróleo da destilação atmosférica.....	59
Figura 3.35: Espectro de infravermelho de uma amostra de gasóleo.....	60
Figura 3.36: Espectro de infravermelho do gasóleo tratado HD, gasóleo tratado HG e gasóleo HC.....	61
Figura 3.37: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} da Figura 3.36.....	62
Figura 3.38: Ampliação da zona dos 1200 aos 650 cm^{-1} da Figura 3.36.....	62
Figura 3.39: Espectros de infravermelho de gasóleos de diversas unidades processuais....	63
Figura 3.40: Ampliação da zona dos 3800 aos 3000 cm^{-1} da Figura 3.39.....	64
Figura 3.41: Ampliação da zona dos 3000 aos 2700 cm^{-1} da Figura 3.39.....	64
Figura 3.42: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm^{-1} da Figura 3.39.....	65
Figura 3.43: Espectro de infravermelho de gasóleo pesado SR antes de ser filtrado.....	66
Figura 3.44: Espectro de infravermelho de gasóleo pesado SR depois de ser filtrado.....	66
Figura 3.45: Espectro de infravermelho de um resíduo atmosférico.....	67
Figura 3.46: Espectro de infravermelho de uma amostra de resíduo de vácuo.....	69
Figura 3.47: Espectro de infravermelho do gasóleo de vácuo pesado (HVGO) do vácuo 1.....	70
Figura 3.48: Espectro de infravermelho de uma amostra de UCO.....	72
Figura 3.49: Espectro de IV das fracções resultantes da destilação atmosférica.....	73
Figura 3.50: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} da figura 3.48.....	73
Figura 3.51: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 da Figura 3.48.....	74
Figura 3.52: Espectros de infravermelho de amostras do FCC.....	75
Figura 3.53: Espectro de infravermelho de uma amostra do swing cut do FCC.....	76
Figura 3.54: Espectro de infravermelho de uma amostra de LCO.....	76
Figura 3.55: Espectro de infravermelho do slurry.....	77
Figura 3.56: Carga e saída da unidade de dessulfuração HD.....	78
Figura 3.57: Espectro de infravermelho da amostra 1.....	80
Figura 3.58: Espectros de infravermelho da amostra 2 para diferentes pressões aplicadas.....	81
Figura 3.59: Espectro de infravermelho da amostra 3.....	82
Figura 3.60: Espectro de infravermelho da amostra 4.....	82
Figura 3.61: Espectro de infravermelho do óleo de cima da amostra desconhecida.....	84
Figura 3.62: Pesquisa do espectro da Figura 3.47 na biblioteca da Fábrica 3.....	84
Figura 3.63: Espectro de infravermelho da parte inferior da amostra desconhecida.....	85
Figura 3.64: Espectro da parte inferior da amostra desconhecida e espectro da água.....	86
Figura 3.65: Subtração do espectro da água ao espectro da parte inferior da amostra desconhecida.....	86
Figura 3.66: Espectro dos hidrocarbonetos da parte inferior da amostra desconhecida.....	87
Figura 3.67: Pesquisa do espectro da Figura 3.52 na biblioteca da Fábrica 3.....	88

Figura 6.1:Ampliação do espectro IV de biodiesel vegetal da gama dos 3050 aos 2800 cm^{-1} .	96
Figura 6.2: Ampliação do espectro IV de biodiesel vegetal da gama dos 1800 aos 650 cm^{-1} .	96
Figura 6.3: Espectro de biodiesel com identificação do comprimento de onda do grupo carbonilo da Amostra 1.	97
Figura 6.4: Espectro de biodiesel com identificação do comprimento de onda do grupo carbonilo da Amostra 2.	97
Figura 6.5: Espectro de biodiesel com identificação do comprimento de onda do grupo carbonilo da Amostra 3.	98
Figura 6.6: Ampliação da zona dos 3100 aos 2800 cm^{-1} dos espectros de biodiesel vegetal e animal.	98
Figura 6.7: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm^{-1} dos espectros de biodiesel vegetal e animal.	99
Figura 6.8: Recta de calibração da quantificação de FAME em gasóleo – ASTM D7371.....	99
Figura 6.9: Recta de calibração da quantificação da pureza do Biodiesel – ASTM D7371 modificada.	100
Figura 6.10: Ampliação da zona dos 3800 aos 3000 cm^{-1} das amostras de crude.	101
Figura 6.11: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} das amostras de crude.	101
Figura 6.12: Ampliação da zona dos 1500 aos 650 cm^{-1} das amostras de crude.	102
Figura 6.13: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm^{-1} da nafta ligeira do fraccionamento...	102
Figura 6.14: Ampliação da zona dos 1600-650 cm^{-1} da nafta ligeira do fraccionamento.	103
Figura 6.15: Espectro da nafta média do fraccionamento.	103
Figura 6.16: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm^{-1} da nafta média do fraccionamento...	104
Figura 6.17: Ampliação da zona dos 1600-650 cm^{-1} da nafta média do fraccionamento.	104
Figura 6.18: Espectro da nafta pesada do fraccionamento.	105
Figura 6.19: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm^{-1} da nafta pesada do fraccionamento.	105
Figura 6.20: Ampliação da zona dos 1600-650 cm^{-1} da nafta pesada do fraccionamento...	106
Figura 6.21: Comparação da nafta ligeira de duas unidades: HC e Fraccionamento.....	106
Figura 6.22: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm^{-1} da Figura 6.21.	107
Figura 6.23: Ampliação da zona dos 2000-650 cm^{-1} da Figura 6.21.	107
Figura 6.24: Comparação da nafta pesada de três unidades: Platforming, HC e Fraccionamento.	108
Figura 6.25: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm^{-1} da Figura 6.24.	108
Figura 6.26: Ampliação da zona dos 1600-650 cm^{-1} da Figura 6.24.	109
Figura 6.27: Nafta Ligeira Despentanizada para diferentes programas de fabrico.	109
Figura 6.28: Nafta Média Fraccionamento para diferentes programas de fabrico.....	110
Figura 6.29: Nafta Pesada Fraccionamento para diferentes programas de fabrico.	110
Figura 6.30: Nafta Ligeira HC para diferentes programas de fabrico.	111
Figura 6.31: Nafta Pesada HC para diferentes programas de fabrico.	111
Figura 6.32: Nafta Pesada Platforming para diferentes programas de fabrico.	112
Figura 6.33: Espectro de infravermelho de uma gasolina ligeira de cracking.	112
Figura 6.34: Comparação do espectro de infravermelho da LCN e HCN.	113
Figura 6.35: Ampliação da zona dos 3100 aos 2700 cm^{-1} da Figura 6.34.	113
Figura 6.36: Ampliação da zona dos 1500 aos 650 cm^{-1} da Figura 6.34.	114

Figura 6.37: Espectro de infravermelho do petróleo do Hydrocraker.	114
Figura 6.38: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} do espectro de um gasóleo.....	115
Figura 6.39: Ampliação da zona dos 1650 aos 650 cm^{-1} de um espectro de gasóleo.....	115
Figura 6.40: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} do espectro do resíduo atmosférico.	116
Figura 6.41: Ampliação da zona dos 1600 aos 650 cm^{-1} do espectro do resíduo atmosférico.	116
Figura 6.42: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} do espectro do resíduo de vácuo.	117
Figura 6.43: Ampliação da zona dos 1600 aos 650 cm^{-1} do espectro do resíduo de vácuo.....	117
Figura 6.44: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} de um Gasóleo de Vácuo Pesado (HVGO).	118
Figura 6.45: Ampliação da zona dos 1650 aos 650 cm^{-1} de um Gasóleo de Vácuo Pesado (HVGO).	118
Figura 6.46: Espectro do LVGO do Vácuo 1 e do LVGO do Vácuo 2.	119
Figura 6.47: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} da Figura 6.46.	119
Figura 6.48: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm^{-1} da Figura 6.46.	120
Figura 6.49: Espectro do HVGO do Vácuo 1 e do HVGO do Vácuo 2.	120
Figura 6.50: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} da Figura 6.49.	121
Figura 6.51: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm^{-1} da Figura 6.49.	121
Figura 6.52: Espectro do HVGO do Vácuo 1 e do LVGO do Vácuo 1.....	122
Figura 6.53: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} da Figura 6.52.	122
Figura 6.54: Ampliação da zona dos 2550 aos 650 cm^{-1} da Figura 6.52.	123
Figura 6.55: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} do espectro da entra e saída da dessulfuração HD.	124
Figura 6.56: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm^{-1} do espectro da entra e saída da dessulfuração HD	125
Figura 6.57: Espectro da entra e saída da dessulfuração HG	125
Figura 6.58: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} do espectro da entra e saída da dessulfuração HG	126
Figura 6.59: Ampliação da zona dos 1650 aos 650 cm^{-1} do espectro da entra e saída da dessulfuração HG.....	126

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Tipos de vibrações mais comuns dos grupos de compostos petrolíferos e o seu respectivo comprimento de onda. (6) (7)	9
Tabela 2.1: Características do acessório ATR utilizado.....	17
Tabela 2.2: Parâmetros introduzidos no OMNIC para as análises efectuadas.....	18
Tabela 2.3: Ângulo do cristal adequado a cada tipo de amostra.....	19
Tabela 2.4: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de calibração.....	21
Tabela 2.5: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem volúmica real de FAME em dois padrões de calibração.	22
Tabela 2.6: Parâmetros introduzidos no <i>TQ Analyst</i> para a calibração do método.	22
Tabela 2.7: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de calibração.....	23
Tabela 2.8: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem mássica real de FAME.....	24
Tabela 2.9: Parâmetros introduzidos no <i>TQ Analyst</i> para a calibração do método.	24
Tabela 3.1: Quantificação de amostras de gasóleo pela EN 14078 e pela ASTM D7371.	26
Tabela 3.2: Quantificação de amostras de biodiesel pela EN 14103 e pela ASTM D7371. ..	27
Tabela 3.3: Comprimento de onda do pico do carbonito para diferentes concentrações de FAME.....	30
Tabela 3.4: Amostras de efluentes analisadas.....	32
Tabela 3.5: Análise PIONA da amostra de gasolina platformada.	50
Tabela 3.6: Resultados da análise PIONA das duas amostras de gasolina platformada.....	52
Tabela 3.7: Amostras sólidas analisadas por FTIR-ATR.	79
Tabela 6.1: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de calibração.....	92
Tabela 6.2: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de validação da recta de calibração.....	92
Tabela 6.3: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem volúmica real de FAME nos padrões de calibração.....	93
Tabela 6.4: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem volúmica real de FAME nos padrões de validação da recta de calibração.....	93
Tabela 6.5: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de calibração.....	94
Tabela 6.6: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de validação da recta de calibração.....	94
Tabela 6.7: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem mássica real de FAME nos padrões de calibração.....	95
Tabela 6.8: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem mássica real de FAME nos padrões de validação da recta de calibração.....	95

Lista de abreviaturas e símbolos

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

IV – Infravermelho

ATR – Reflexão Total Atenuada

FAME – *Fatty Acid Methyl Esters* (Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos)

ASTM – Norma Americana

EN – Norma Europeia

B% - Percentagem de biodiesel numa mistura com gasóleo

HC – Hydrocraker

HD e HG – Unidades de dessulfuração

ZnSe – Seleneto de Zinco

Xs – Concentração de FAME na mistura - mg/ml

Xs, corrigido – Concentração de FAME na mistura corrigida com a pureza da amostra de FAME – mg/ml

Ys – Percentagem volúmica de FAME na mistura - % (v/v)

Est. – Estiramento

1. Introdução

O principal objectivo da investigação desenvolvida no âmbito deste trabalho foi a aplicação de técnicas espectroscópicas disponíveis no Laboratório da Refinaria de Sines da Galp Energia para caracterização dos produtos petrolíferos obtidos nas unidades processuais e implementação de novos métodos de análise utilizando as técnicas exploradas.

O laboratório dispõe de três tipos diferentes de análises espectroscópicas, sendo estas a Espectroscopia de Raios-X, a Espectroscopia Ultravioleta-Visível e a Espectroscopia de Infravermelho.

Depois de um estudo inicial e pesquisa sobre as técnicas disponíveis, percebeu-se que a Espectroscopia de Infravermelho seria a técnica espectroscópica com maior potencialidade para caracterizar produtos petrolíferos, nomeadamente no que diz respeito aos seus grupos funcionais e sendo esta também a técnica menos explorada e utilizada das três seria a que actualmente carece de maior estudo, análise e desenvolvimento.

Considerando que o laboratório dispõe de um acessório ATR para este tipo de análise que nunca tinha sido utilizado, procurou-se explorar este acessório usando-o na caracterização de produtos petrolíferos.

De salientar ainda que como o acessório referido anteriormente é utilizado para análise de amostras líquidas por Espectroscopia de IV só foi possível fazer a caracterização de produtos líquidos ou fluídos, sendo por isso esses produtos e subprodutos e as respectivas unidades processuais que lhe dão origem os únicos estudados nesta dissertação.

1.1 Indústria do Petróleo

Petróleo bruto, que significa literalmente “óleo de pedra” é uma mistura natural de hidrocarbonetos geralmente em estado líquido, que pode também conter compostos de enxofre, azoto, oxigénio e metais e se acumulam em reservatórios subterrâneos. O petróleo bruto, também conhecido como crude varia drasticamente em cor, odor e propriedades, as quais reflectem a diversidade da sua origem. (1)

É importante dividir os diferentes tipos de hidrocarbonetos do crude em três grandes grupos distintos:

- **Parafinas:** São hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificadas. Não contém qualquer anel na sua composição.
- **Nafténicos ou Cicloalcanos:** São hidrocarbonetos saturados, contendo um ou mais anéis, os quais podem ter cadeias de parafinas laterais.
- **Aromáticos:** São hidrocarbonetos contendo um ou mais núcleos aromáticos, tal como o benzeno, os quais podem estar substituídos por cadeias laterais de parafinas.

O petróleo é, talvez, a substância mais importante consumida na sociedade moderna. Ele fornece não apenas matérias-primas para plásticos e outros produtos, mas também combustível utilizado como energia para a indústria, aquecimento e transporte. Os combustíveis derivados do petróleo contribuem aproximadamente entre um terço e metade da oferta total de energia mundial. (1)

O crude quando refinado conduz a uma variedade de combustíveis líquidos de alto valor, solventes, lubrificantes e muitos outros produtos. Produtos petrolíferos são quaisquer produtos à base de petróleo bruto que podem ser obtidos por refinação, como por exemplo: GLP, nafta, gasolina, petróleo, gasóleo, asfaltos, entre outros. (1)

1.2 Refinaria de Sines

1.2.1 Refinaria enquadramento

A refinaria de Sines da Galp Energia é uma das maiores da Europa, com capacidade de destilação de 10,8 milhões de toneladas por ano, ou seja, 220 mil barris por dia. Situada estrategicamente perto do porto de Sines, por onde passa a rota mundial de petroleiros, esta unidade fabril é muito importante para a actividade económica portuguesa. Começou os seus trabalhos em 1978 e desde aí tem vindo a melhorar os seus processos de refinação, tendo neste momento em funcionamento cerca de 30 unidades processuais. (2)

1.2.2 Unidades Processuais

A refinaria de Sines tem em funcionamento cerca de 30 unidades processuais divididas em três principais zonas:

1.2.2.1 Fábrica 1

Nesta zona fabril faz-se o tratamento de uma mistura de crudes, os quais passam inicialmente por uma unidade de dessalinização para remover os sais, onde são misturados com água e por separação electrostática se separa a água com os sais do crude. É expectável que a mistura de crudes ao sair desta unidade possa conter água, porém com um teor em sais muito inferior.

O petróleo bruto depois desta etapa de dessalinização irá passar por uma série de unidades processuais, entre as quais:

Destilação atmosférica e fraccionamento

É a zona onde se dá a primeira separação do crude em várias fracções: incondensáveis (fuel gás), LPG, nafta, petróleo, gasóleo, gasolina e resíduo atmosférico. Nesta unidade processual aquece-se o petróleo bruto até temperaturas na ordem dos 370 °C.

Destilação de vácuo

O resíduo atmosférico proveniente da destilação atmosférica é alimentado à destilação de vácuo onde se vai obter resíduo de vácuo utilizado como fuelóleo de queima e gasóleo de vácuo que vai ser a alimentação do FCC (Fábrica 2) e do Hydrocracker (Fábrica 3).

Unidades Merox

As unidades Merox promovem a extracção de mercaptanos (compostos de enxofre) ou a sua conversão em dissulfuretos. Estas unidades são utilizadas para dessulfurar produtos, tais como gasolina, gasóleo, entre outros.

Platforming

Nesta unidade obtém-se gasolina platformada com elevado índice de octano. Esta é uma gasolina constituída por muitos compostos aromáticos, sendo usada como carga à fábrica de aromáticos da Refinaria de Matosinhos ou como blending de gasolinas. Produz-se também hidrogénio, que é utilizado noutras unidades da refinaria, e ainda propano e butano.

1.2.2.2 Fábrica 2

A Fábrica 2 dispõe de diversas unidades processuais, nomeadamente uma destilação de vácuo, uma unidade de visco-redução e uma unidade de craqueamento catalítico. O principal objectivo desta zona fabril é reaproveitar os componentes mais pesados do crude e convertê-los em produtos leves de maior valor acrescentado.

Entre as diversas unidades processuais temos:

Destilação de Vácuo II

Esta unidade é semelhante à destilação de vácuo da Fábrica 1 e tem como objectivo a produção dos mesmos produtos.

Visbreaker

O resíduo de vácuo proveniente do Vácuo I e II é introduzido no visbreaker obtendo-se resíduo de visbreaker, gasóleo de visbreaker e nafta de visbreaker. O objectivo desta unidade é reduzir a viscosidade do resíduo de vácuo. Este processo consiste num cracking térmico.

FCC

O FCC é alimentado com gasóleo de vácuo e resíduo atmosférico e consiste num processo de cracking catalítico (em leite fluidizado) em que se produz GLP, gasolina e componentes de gasóleo e fuelóleo.

HT

O HT é a unidade que permite dessulfurar a gasolina produzida no FCC.

Alquilação

O alquilado é produzido nesta unidade a partir do butileno proveniente do FCC e do Isobutano proveniente da destilação atmosférica. Este alquilado é um precioso componente da pool de gasolinas e permite produzir gasolinas com maior valor acrescentado.

1.2.2.3 Fábrica 3

A fábrica três é constituída por três unidades principais, um Hydrocraker, uma unidade de produção de hidrogénio e uma unidade de recuperação de enxofre.

Hydrocraker

Unidade catalítica que tem como objectivo a conversão de um produto menos nobre (gasóleo de vácuo) em produtos mais valiosos como gasóleo, jet, naftas e GPL. (2)

1.2.3 Famílias de Produtos e Subprodutos

Nas unidades processuais referidas anteriormente são produzidas uma grande variedade de produtos químicos tais como:

Nafta

Quimicamente, a nafta é difícil de definir rigorosamente porque esta pode conter quantidades variáveis dos seus constituintes: parafinas, nafténicos, olefinas e aromáticos. A nafta é produzida por vários processos: fraccionamento do crude; extracção com solventes, hidrogenação de destilados de cracking, polimerização de compostos insaturados (olefinas), alquilação. Na verdade, a nafta pode ser a combinação de correntes de produto a partir de um ou mais destes processos. (1)

Gasolina

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, líquidos, inflamáveis, derivados do petróleo bruto que são utilizados como combustíveis para motores de combustão interna. Os constituintes são classificados em três tipos gerais: parafinas/cicloparafinas, olefinas e aromáticos. (1) A gasolina pode também conter compostos oxigenados.

Petróleo

Petróleo, também conhecido como queroseno é um líquido oleoso amarelo pálido ou incolor, inflamável com um odor característico. Em termos de volatilidade situa-se entre a gasolina e o gasóleo. Inicialmente era utilizado para iluminação e actualmente é principalmente utilizado como combustível de aviação. Nos primeiros anos da indústria do crude, o petróleo foi um dos produtos mais procurado e utilizado. (1)

Gasóleo

O gasóleo é um combustível derivado do petróleo bruto que pertence à classe conhecida como destilados médios. (1) É um composto formado principalmente por átomos de carbono e hidrogénio, tendo ainda baixa concentração de enxofre, azoto e oxigénio. É um produto pouco inflamável, pouco volátil e medianamente tóxico. O gasóleo obtém-se por vários processos, como destilação e cracking.

Resíduo

Nos processos de refinação existem vários tipos de resíduos. A parte não destilada da coluna de destilação atmosférica, com temperatura de destilação superior a 420°C, é denominada de resíduo atmosférico e é utilizado como carga a unidades de destilação de vácuo.

A fracção de hidrocarbonetos produzida numa unidade de destilação de vácuo que não é convertida é denominada de resíduo de vácuo. O resíduo de vácuo pode ainda ser introduzido numa unidade de visbreaker para diminuir a sua viscosidade.

Gasóleo de Vácuo

A fracção de hidrocarbonetos produzida numa unidade de destilação de vácuo é denominada de gasóleo de vácuo. O gasóleo de vácuo é um produto intermediário que serve de matéria-prima para a produção de GLP, nafta, gasolina e gasóleo em unidades de craqueamento.

1.2.4 Laboratório

No laboratório da Refinaria de Sines trabalham 33 colaboradores com formação em diversas áreas. Estes trabalham em equipas dinâmicas de modo a atingir os objectivos traçados anualmente. Estes profissionais estão colocados em vários grupos de trabalho que desenvolvem diariamente as mais diversas tarefas.

A actividade do laboratório consiste na execução de ensaios químicos, físico-químicos e mecânicos sobre matérias-primas, aditivos, correntes processuais fabris e produtos intermédios e acabados, obtidos na refinação do crude.

O laboratório faz também ensaios de efluentes, resíduos, catalisadores e de alguns óleos lubrificantes e análises de produtos para suporte de tratamento de reclamações.

Foi implementado em 1997, um sistema de garantia da qualidade seguindo as exigências da norma de acreditação do Laboratório NP EN ISSO 45001. EM 2002 fez-se a transição para a norma NP EN ISSO 17025. (2)

Os elementos das equipas de trabalho exercem a sua actividade em áreas, como a absorção atómica, cromatografia, preparação e apoio, controlo de acabados, controlo de unidades, ensaios mecânicos e centro de investigação. Além da actividade analítica são ainda realizadas actividades associadas à qualidade, SSA, LIMS, analisadores, compras e descontaminação de material.

A acreditação é fundamental para o laboratório porque aumenta a fiabilidade e rastreabilidade dos resultados, diminui o impacto da renovação de pessoal e melhora a organização e a produtividade. Também é muito importante para a Galp Energia pois garante a qualidade dos produtos comercializados, melhora a sua imagem de marca e é um factor de preferência do cliente.

1.3 Análise de Produtos Petrolíferos

Desde o início da utilização do crude, a sua importância progrediu desde o relativamente simples uso para asfalto até às actuais operações de refinação que produzem uma grande variedade de produtos petrolíferos utilizados nas mais diversas áreas. (1)

No entanto o que é mais pertinente para a indústria, é que, ao longo dos anos em que o crude foi utilizado, somente no século XX é que foram feitas as primeiras tentativas de o analisar. Em particular, os métodos espectroscópicos tomaram uma elevada importância por volta de 1940, o que levou a uma ampla aplicação de diversos tipos de espectroscopia na análise do petróleo bruto. (1)

A análise de produtos petrolíferos é importante e necessária de forma a ser possível determinar as suas propriedades físicas e químicas. Para tal é necessário o desenvolvimento de métodos de ensaios analíticos que permitam avaliar com exactidão essas propriedades.

1.4 Métodos Espectroscópicos

1.4.1 Radiação electromagnética

As ondas electromagnéticas são a combinação de um campo eléctrico e de um campo magnético que se propagam simultaneamente, oscilando perpendicularmente um ao outro e à direcção de propagação da energia. São classificadas no espectro magnético conforme a sua energia, frequência ou comprimento de onda. (3)

A radiação infravermelha (IV), utilizada neste trabalho, localiza-se na região espectral entre a luz visível e as micro-ondas, compreendendo radiações com número de onda de $12\ 000$ a $10\ \text{cm}^{-1}$. Este tipo de radiação é dividida em três gamas: alto, médio e baixo IV, sendo a região mais utilizada para análise de compostos orgânicos de $4000\text{-}650\ \text{cm}^{-1}$. (3)

1.4.2 Espectroscopia

A composição química da matéria-prima sempre foi considerada um indicador importante do comportamento da refinação. A composição química da matéria-prima é representada em termos de tipos de compostos ou classes de compostos, permitindo assim ao analista químico, ao engenheiro de processo, entre outros., conseguir determinar a natureza das reacções químicas. Assim, a composição química pode desempenhar um papel importante na determinação da natureza dos produtos que surgem a partir das operações de refinação. (1) (4)

As características físico-químicas dos crudes, o rendimento e as propriedades dos produtos obtidos variam consideravelmente e dependem da concentração dos vários tipos de compostos presentes.

Os estudos espectroscópicos têm desempenhado um papel importante na avaliação do petróleo bruto e dos produtos obtidos na refinação. Os métodos utilizam espectroscopia de massa, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de fluorescência de raios-X e ainda espectroscopia de ultravioleta-visível.

Chama-se de espectroscopia qualquer técnica de análise que utiliza a interacção da radiação electromagnética com a matéria para obter informações físicas e químicas sobre o material. A escolha da técnica espectroscópica depende da amostra que se pretende analisar, da informação que se quer obter e da radiação electromagnética utilizada. Quando se tratam de compostos orgânicos, a espectroscopia de absorção de radiação no infravermelho é a mais adequada, pois existe uma ampla gama de compostos que apresenta bandas de absorção. (3)

1.5 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho do espectro electromagnético. Esta técnica baseia-se no facto de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências específicas de vibração, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados neste caso de níveis vibracionais). Estas frequências dependem de vários factores, tais como a geometria molecular, a natureza da ligação e a massa dos átomos.

Se a molécula receber radiação electromagnética com “exactamente” a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula tem de sofrer uma variação no seu momento dipolar durante a vibração.

Um espectro de infravermelho representa uma impressão digital de uma amostra com picos de absorção que correspondem às frequências das vibrações entre as ligações dos átomos que a constituem. (5)

Como cada composto diferente é uma combinação única de átomos, não há dois compostos que produzam exactamente o mesmo espectro de IV. Portanto, a espectroscopia de IV pode permitir a identificação positiva (análise qualitativa) de cada diferente tipo de composto. Além disso, o tamanho dos picos no espectro é indicativo da quantidade de material presente (análise quantitativa). Conjugada com algoritmos de softwares modernos, a espectroscopia de IV é uma excelente ferramenta de análise qualitativa e quantitativa. (5)

A espectroscopia de infravermelho é um procedimento simples que fornece informações rápidas sobre a distribuição dos vários grupos funcionais e estruturais. No contexto de fracções de petróleo bruto, a espectroscopia de infravermelho conduz a informação sobre as características funcionais de vários componentes do petróleo. Por exemplo, pode auxiliar na identificação da presença de grupos N-H, O-H e C-H, bem como na identificação da natureza de vários grupos carbonilo (C=O). (1) (4)

Também é possível deduzir parâmetros estruturais a partir dos dados espectroscópicos de infravermelho como a composição em parafinas e em nafténicos, o número de grupos metilo, o comprimento das cadeias de parafinas e ainda o teor em aromáticos.

Nas fracções mais leves, partes do esqueleto de hidrocarboneto podem ser avaliados por espectroscopia de infravermelho. Especificamente, a substituição de anéis aromáticos podem ser determinados a partir de vibrações fora do plano carbono-hidrogénio (1) (4)

No que diz respeito às vibrações elas podem ocorrer de seis modos distintos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, deformação/tesoura, balanço (rocking), sacudida (wagging) ou torção (twisting).

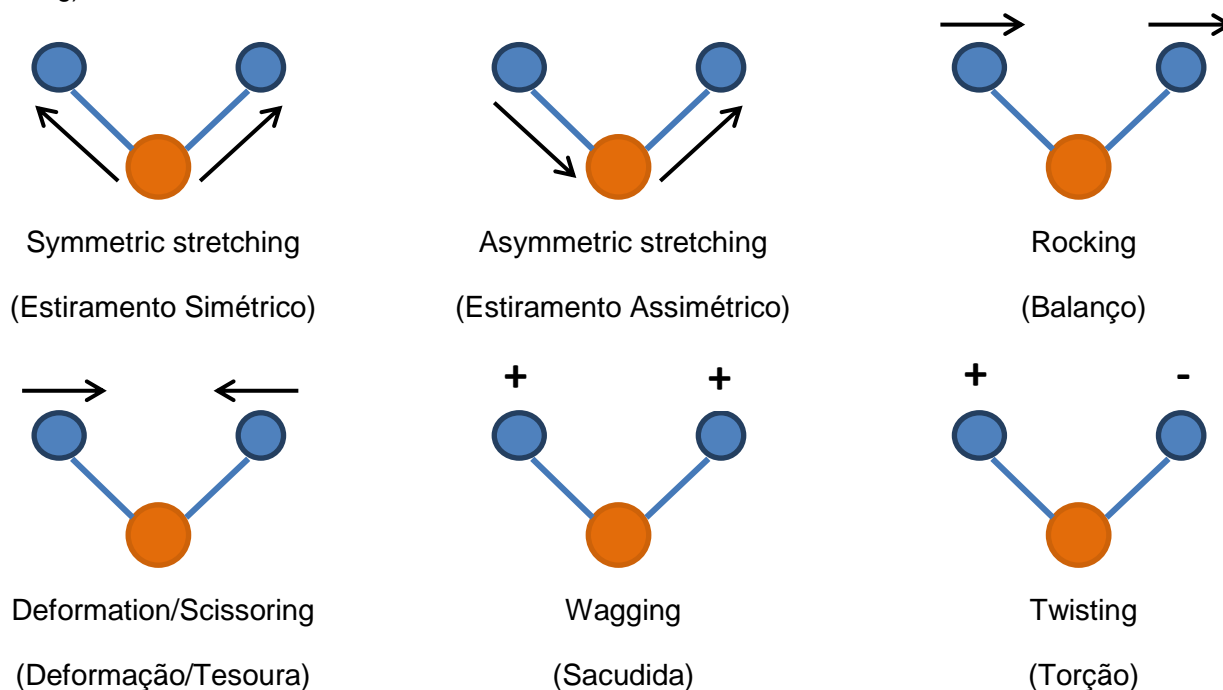


Figura 1.1: Modos de vibração molecular.

Muitos estudos foram realizados sobre as bandas de comprimento de onda características de cada grupo funcional no espectro de IV. Para a interpretação dos espectros é necessário cruzar informações de várias fontes sobre estes comprimentos de onda. A **Tabela 1.1** representa as bandas mais comuns de grupos característicos de compostos petrolíferos, o tipo de vibração e o respectivo comprimento de onda na gama 3650-1000 cm^{-1} .

Tabela 1.1: Tipos de vibrações mais comuns dos grupos de compostos petrolíferos e o seu respectivo comprimento de onda. (6) (7)

Tipo de vibração	Grupo	Comprimento de onda (cm^{-1})
Estiramento	O-H, N-H	3650-3200
	C-H do anel aromático	3100-3000
	C-H de C=C-H de olefinas	
Estiramento assimétrico	C-H dos grupos metilo (CH_3)	2965-2950
	C-H dos grupos metileno (CH_2)	2930-2310
Estiramento simétrico	C-H dos grupos metilo (CH_3)	2880-2860
	C-H dos grupos metileno (CH_2)	2860-2840
Estiramento	S-H	2600-2550
Estiramento simétrico	C=O de éster	1745
Estiramento	C=C e C-C de olefinas	1650
	C=C e C-C de aromáticos	1600-1500
Deformação angular assimétrica	Grupos metilo (CH_3) e grupos metileno (CH_2)	1460-1450
Deformação angular simétrica	Grupos metilo (CH_3)	1385-1368
Estiramento	C-O de éster	1270-1150
Estiramento assimétrico	R-O-R de éteres	1275-1070
Estiramento simétrico	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ de olefinas	1070

A zona baixa do espectro, entre os 1000-650 cm^{-1} é chamada zona de “impressão digital” (finger print) pois é característica de cada composto. Não existem dois compostos distintos com espectro igual nesta zona. Esta parte do espectro fornece imensa informação sobre as vibrações.

A **Figura 1.2** mostra o tipo de vibrações moleculares, o grupo funcional e o comprimento de onda específico que se encontram na zona baixa dos espectros de IV.

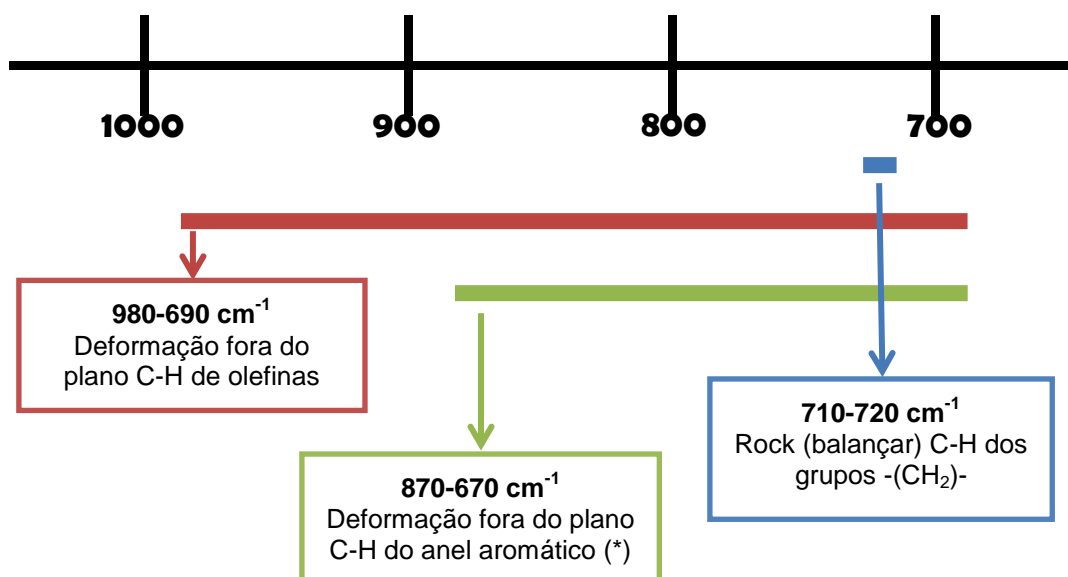


Figura 1.2: Grupos vibracionais da zona baixa do espectro de IV, 1000-650 cm^{-1} .

(*) As bandas de deformação fora do plano C-H do anel aromático que aparecem na zona dos 870-670 cm^{-1} são identificativas do tipo de substituição do anel aromático. Podemos ter o anel mono-substituído ou dissustituído, no segundo caso existe três posições dos grupos substituintes: orto, meta e para. Conforme o tipo de substituição teremos um diferente número de bandas e estas aparecem a comprimentos de onda diferentes, tal como exemplificado na **Figura 1.3**.

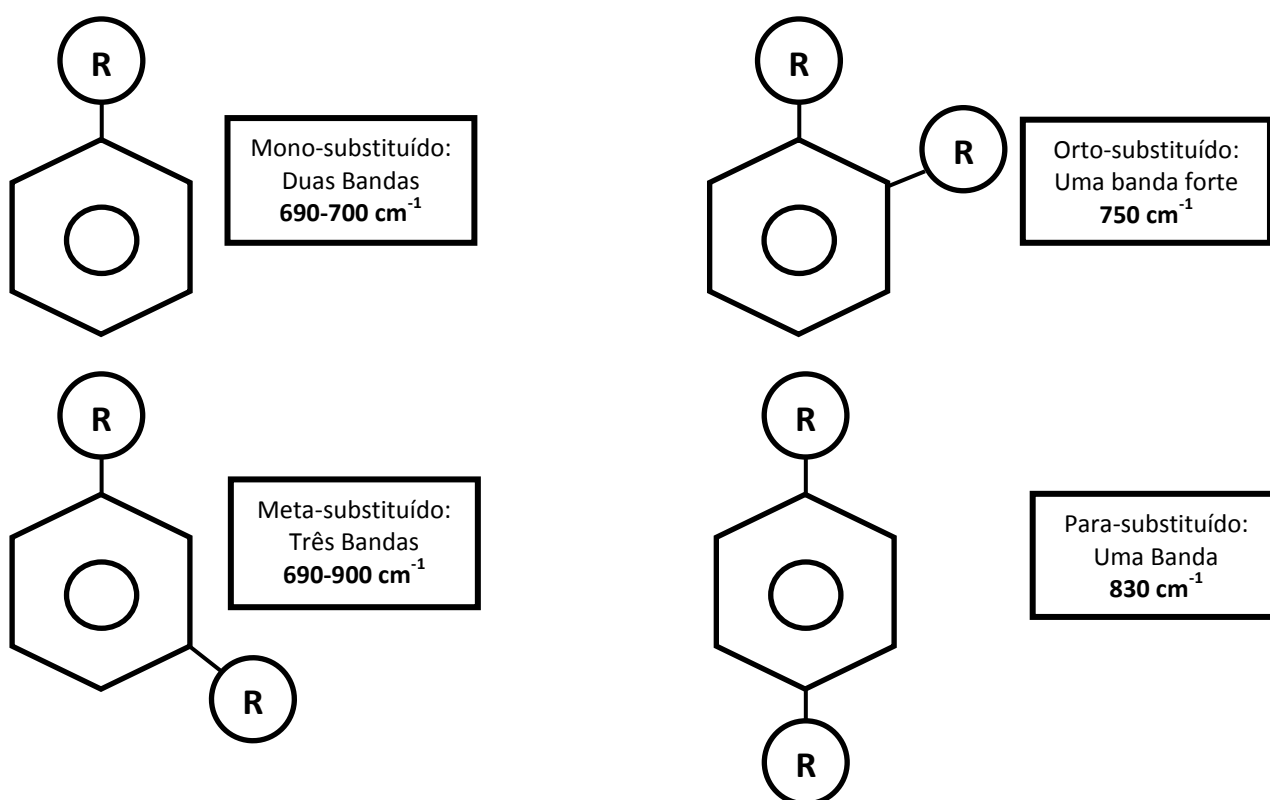


Figura 1.3: Tipos de substituição de anéis aromáticos.

1.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Desde os anos 80, quando a tecnologia permitiu um avanço nos equipamentos de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que o uso desta técnica tem crescido. Em comparação com os demais equipamentos espectroscópicos existentes, os FTIR apresentam uma série de vantagens como: melhor relação sinal-ruído, maior velocidade de recolha de dados e maior resolução. (3)

A maioria dos equipamentos FTIR utiliza o interferómetro de Michelson ou interferómetros com variações deste modelo. Ele consiste em dois espelhos planos perpendiculares um ao outro, um fixo e outro móvel, e um espelho semi-reflexivo (beamsplitter) posicionado na bissectriz dos espelhos, que permite a passagem de apenas uma parte do feixe de IV. Uma fonte de radiação emite um feixe com um determinado comprimento de onda que ao passar pelo beamsplitter é parte transmitida para um dos espelhos e uma parte é reflectida para o outro espelho. Os dois espelhos reflectem de novo no beamsplitter, sendo recombinaos e o novo feixe incide na amostra. (3)

Os aparelhos originais de infravermelho eram do tipo dispersivo. Estes aparelhos separavam a frequência individual de energia emitida pela fonte de IV. O detector mede a quantidade de energia recebida para cada frequência que atravessa a amostra, resultando num espectro de intensidade vs frequência. (5)

A espectroscopia FTIR é preferida em relação à espectroscopia de IV por dispersão por inúmeras razões: é uma técnica não destrutiva, fornecendo um método de medição precisa que não requer calibração externa, consegue aumentar a velocidade de recolha de espectros, recolhendo um scan a cada segundo e ao mesmo tempo aumentar a sensibilidade adicionando vários scans uns aos outros, conseguindo assim eliminar o ruído aleatório. (5)

A espectroscopia por Transformada de Fourier (FT-IR) foi desenvolvida com o objectivo de ultrapassar as limitações encontradas pelos espectrómetros dispersivos. A principal dificuldade da espectroscopia dispersiva era o scan ser muito lento pois só analisa uma frequência de cada vez. Era por isso necessário um método para medir todas as frequências de infravermelho em simultâneo, em vez de individualmente.

A solução foi desenvolvida, utilizando um simples dispositivo óptico denominado de interferómetro. Este dispositivo produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências de IV “codificadas”. O sinal pode ser medido muito rapidamente, normalmente em segundos. Assim o tempo de análise por amostra é reduzido para segundos. (5)

Deste modo, a análise por espectroscopia FTIR trouxe vantagens práticas e significativas para a espectroscopia de infravermelho, tornando possível o desenvolvimento de métodos de análise que permitem resolver problemas, o que seria impossível com a tecnologia de dispersão mais antiga. (5)

1.7 Reflexão Total Atenuada (ATR)

A ATR é uma poderosa técnica para análise de espectroscopia de infravermelho de uma grande variedade de amostras. É uma técnica rápida e fácil pois a amostra não precisa normalmente de preparação. (8)

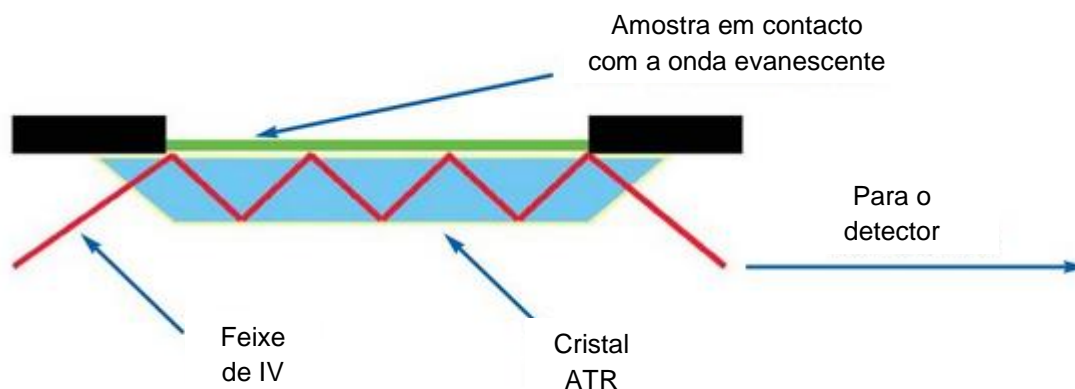


Figura 1.4: Funcionamento de um acessório ATR.

Esta técnica funciona como está esquematizado na **Figura 1.4**. O feixe é dirigido para a interface entre um meio de índice de refração elevado (o cristal) e um meio de índice de refração baixo (a amostra). Se o ângulo de incidência do feixe for maior que o ângulo crítico, a luz é internamente reflectida. (9)

Quando se coloca uma amostra em contacto com o cristal, a radiação IV interage com a amostra, produzindo uma “transmissão” em forma de espectro. Como o nome indica, o acessório de reflexão total atenuada mede o que acontece à totalidade do feixe reflectido de IV quando este entra em contacto com a amostra. (8)

A radiação interage com a amostra através de uma série de ondas, chamadas ondas evanescentes. Uma onda evanescente é um campo electromagnético penetrante cuja intensidade decresce rapidamente à medida que se afasta da fonte. As ondas evanescentes produzidas por um feixe de IV enquanto atravessam o cristal ATR movem-se perpendicularmente em relação à superfície do cristal e há uma fracção de onda que migra antes de se dissipar. A onda evanescente consegue obter a informação sobre a absorvância enquanto penetra apenas a uma curta distância na amostra. (8)

A técnica ATR é frequentemente preferida para análise de rotina porque a preparação da amostra é mínima e a limpeza do cristal é fácil e rápida. Quando se utiliza um acessório ATR, a grande maioria das amostras podem ser utilizadas puras, no seu estado natural, ou seja, sem ser necessária preparação da amostra. (8)

Outras técnicas como a transmissão, frequentemente necessitam que a amostra seja aquecida, pressionada, moída ou diluída para poder ser analisada. Estes passos levam tempo e podem causar alterações na estrutura da amostra. (8)

Além disso, para a análise de transmissão, as amostras têm de ser diluídas para a análise de transmissão e usualmente misturadas com sais ou Nujol, os quais podem ter características espectrais. (8)

Podem-se utilizar os acessórios ATR para analisar amostras numa grande variedade de estados físicos e formas. Podem-se analisar sólidos, líquidos e pós. O ATR pode ser utilizado para analisar qualquer amostra desde que tenha um bom contacto com a superfície do cristal. É especialmente eficaz para analisar materiais que têm fortes absorvâncias de IV, como amostras aquosas, o que não seria possível analisar por transmissão, sem proceder a diluição da amostra. (8)

Existem vários materiais para os cristais ATR. O mais utilizado é o Seleneto de Zinco (ZnSe), mas existem outros como o Germânio e o Diamante. As excelentes propriedades mecânicas do diamante fazem dele um material ideal para análise de sólidos duros, mas o seu custo elevado implica que seja menos utilizado. Cada cristal tem propriedades diferentes e é importante escolher o cristal adequado para a análise a realizar.

A profundidade de penetração é a distância que o feixe viaja para fora do cristal. Alterando o material do cristal pode-se alterar a profundidade de penetração. A mudança de um cristal de ZnSe 45° para um de Ge de 45° diminui a profundidade de penetração de 2 para 1.1 micrómetros.

Existem vários ângulos de incidência disponíveis para cada material de cristal conforme a aplicação que se pretende. Os mais utilizados são os de 45° e de 60°. A alteração deste ângulo também altera a profundidade de penetração. Num cristal de ZnSe alterar o ângulo de 45° para o de 60° diminui a profundidade de penetração. Alterando o ângulo do cristal, altera-se também o número de interações com o cristal, tal como está esquematizado na **Figura 1.5**. (8)



Figura 1.5: Interações com o cristal para diferentes ângulos de contacto.

Os acessórios ATR podem ser de “único-salto”, ou seja, a luz interage apenas uma vez com a amostra ou de “multi-salto”, que multiplicam a profundidade de penetração pelo número de saltos. Estes cristais podem ser longos e finos em que os saltos são reflectidos ao longo do comprimento do cristal ou podem ser circulares. (9)

1.8 Acessório ATR SMART Multi-Bounce HATR

Thermo Smart ARK é um acessório ATR de multi-salto no qual se pode trocar as placas do cristal e assim variar o tipo de cristal e o ângulo. Há diferentes placas planas que permitem fazer alterações de caminho óptico. (9)

Este acessório fornece a robustez e estabilidade necessária para garantir a qualidade utilizando as configurações padrão do cristal. A configuração do cristal pode ser alterada num único e rápido passo sem ser necessário realinhamento óptico. Este acessório é aconselhado para uma rápida análise de líquidos e pós suaves usando a técnica padrão ATR. (8)

O acessório proporciona duas configurações de amostragem para cada material do cristal: um prato plano para análise de amostras sólidas e um prato de fenda para analisar líquidos, pós suaves e géis.

1.9 Biodiesel

O biodiesel, um termo utilizado pela primeira vez nos finais dos anos 80, refere-se a uma fonte de combustível derivada de materiais biológicos, que podem ser utilizados em combinação com o gasóleo ou como um substituto deste. (9)

O aumento da importância da sustentabilidade na produção de energia conduziu a um compromisso global da necessidade de utilização de combustíveis derivados de fontes biológicas renováveis, tal como o biodiesel produzido a partir de plantas. O biodiesel é constituído por Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (FAME) e é produzido numa reacção de transterificação, como descrito na **Figura 1.6**. Para a produção de biodiesel utiliza-se mundialmente uma grande diversidade de matéria-prima, incluindo colza, girassol, soja, jatrofa, mamona, entre outros. (6)

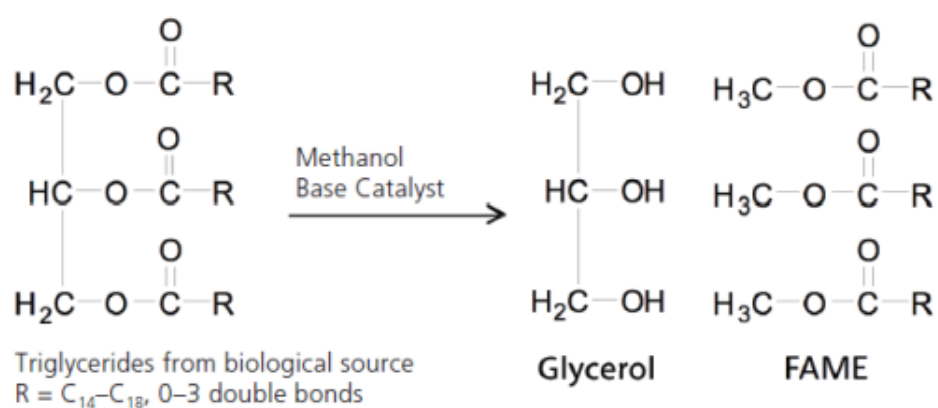


Figura 1.6: Reacção de transterificação de produção de biodiesel (FAME).

O biodiesel tem inúmeras propriedades desejáveis para um combustível. Tem um teor em enxofre muito baixo, é menos poluente que o gasóleo e como tem boas propriedades lubrificantes desgasta menos o motor. Muitos veículos modernos podem funcionar a biodiesel puro (B100), mas normalmente o biodiesel é vendido em mistura com gasóleo. Actualmente em Portugal e na União Europeia, a legislação determina que o gasóleo tem de ser vendido com 7% de biodiesel (B7). (9)

1.10 Análise quantitativa de Biodiesel por FTIR

Verificar o conteúdo de FAME nas misturas de gasóleo é um aspecto importante do controlo de qualidade e auditoria das operações de distribuição de misturas de FAME em gasóleo. Como o FAME tem uma forte banda de absorção de infravermelho por volta dos 1745 cm^{-1} (devido à ligação do carbonilo C=O do éster), região onde o gasóleo não tem qualquer banda, a espectroscopia de infravermelho é uma técnica de análise adequada para a determinação de FAME em gasóleo. (6)

A análise por espectroscopia de infravermelho é a tecnologia mais amplamente utilizada para determinação de biodiesel em gasóleo. (10)

Existem dois métodos padrão para quantificação FAME em Gasóleo que utilizam FTIR: ASTM D7371 e EN 14078. O método EN14078 envolve diluição da amostra em hexano, seguido de uma análise por transmissão e comparação da altura do pico do carbonilo com uma curva de calibração. O mais recente, ASTM D7371, utiliza uma medição com reflexão total atenuada (ATR) da amostra e um modelo quimiométrico dos mínimos quadrados parciais (PLS), comparando a área em duas zonas com o combustível limpo. (6) (11) (12)

O EN 14078 permite potencialmente uma maior sensibilidade (para FAME com concentrações abaixo de 1% (v/v) e um procedimento comparativamente simples de calibração. A ASTM D7371 requer um maior número de padrões de calibração, mas permite uma análise muito mais rápida, pois não há necessidade de diluição e o cristal ATR é muito mais fácil de limpar do que uma célula de transmissão. (6)

A EN 14078 utiliza uma célula de transmissão, tipicamente com 0.5 mm de comprimento de trajectória. A célula é cheia com a amostra de biodiesel/mistura com gasóleo. A luz de IV passa directamente através do fluido e a quantidade de luz absorvida pelo biodiesel na amostra é medida. A absorvância varia com a concentração de biodiesel, por isso a absorvância de IV medida pode ser relacionada com a concentração em percentagem de biodiesel presente. Este método permite através de duas rectas de calibração quantificar amostras de concentração desde 0.04% (v/v) até 20% (v/v) (10) (11)

Uma das desvantagens deste método é que as amostras com concentrações mais elevadas, com um comprimento de caminho óptico de 0.5 mm são completamente absorventes. Abaixo do ponto de saturação, as amostras precisam ser diluídas com ciclohexano, antes de serem analisadas.

Isto acrescenta um passo incómodo na análise, juntamente com a possibilidade adicional de haver erro por parte do operador no processo de diluição da amostra. (13)

Se o operador não sabe em que gama de concentração está, pode ter de fazer mais do que uma tentativa para obter a diluição correcta de modo a que a amostra fique na gama da recta de calibração. (10)

Outra desvantagem deste método é a grande possibilidade de contaminação da amostra subsequente à dificuldade de lavagem da célula de transmissão.

O procedimento para a calibração da EN 14078 é relativamente simples e utiliza cinco padrões de misturas de biodiesel e ciclohexano para se obter a regressão linear. Uma preocupação com este método de calibração é que certos gasóleos poderiam causar um deslocamento da linha base, os quais não seriam contabilizados na calibração. A ASTM D7371 utiliza uma célula de reflexão total atenuada para ultrapassar a gama limitada pelo método de transmissão. Como o ATR; a luz infravermelha é focada sobre a extremidade de um cristal e a luz reflectida pelo cristal penetra a amostra cerca de 1 micrómetro. A luz reflecte de volta e assim repetidamente, até ao fim do cristal, onde o sinal é enviado para um detector. (10)

O ATR permite analisar amostra de uma faixa de amostragem de 0.2% a 100% (v/v) de FAME. O cristal ATR é fácil de limpar, o que reduz a possibilidade de contaminar amostras seguintes. (10)

A ASTM D7371 utiliza uma calibração quimiométrica para dar conta do deslocamento que poderia vir de diferentes gasóleos de referência. A calibração requer 70 padrões de calibração e utiliza três combustíveis diferentes (baixo índice de cetano, alto índice de cetano e muito alto índice de cetano). (10) (12)

Os espectros de infravermelho de misturas de biodiesel apresentam um comportamento não-linear (deslocamento do pico) com respeito à concentração, devido à interacção entre os componentes da mistura. Por causa disso, é impossível ter um modelo único, simples e linear para todas as gamas de concentrações de biodiesel. Na ASTM D7371, este problema foi solucionado através da utilização de três modelos PLS independentes, para 0-10, 10-30 e 30-100% (v/v) de FAME. (6) (12)

2. Materiais e Métodos

2.1 Procedimentos

2.1.1 Equipamento e Software

Este capítulo apresenta os materiais e métodos usados nos diferentes estudos realizados para aplicações da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com acessório ATR (Reflexão Total Atenuada) na caracterização de produtos petrolíferos e no desenvolvimento de novos métodos analíticos.

As análises por Espectroscopia de Infravermelho foram efectuadas utilizando um acessório de Reflexão Total Atenuada (X700 SMART ARK, *Thermo Scientific*) acoplado a um Espectrómetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (Nicolet 6700, *Thermo Scientific*).

O acessório ATR utiliza como elemento de reflexão interna um Prato SMART Multi-Bounce HATR com cristal padrão de Seleneto de Zinco (ZnSe). As características do acessório utilizado estão descritas na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1: Características do acessório ATR utilizado.

Multi-Bounce HATR com cristal ZnSe	
Tipo de prato	Fenda
Ângulo de Incidência	45° ou 60° (*)
Índice de Refracção (1000 cm ⁻¹)	2.4
Gama do espectro	4000-650 cm ⁻¹
Número de Reflexões	10 ou 7
Profundidade de penetração padrão	2 µm
Gama de pH	5 a 9
Volume de amostra	0.5 ml
Acessórios disponíveis	Tampa para líquidos voláteis e MiniGrip para Sólidos e Pós
Solvente de limpeza do cristal	90 % de Nafta Pesada Tratada e 10% de 2-Propanol
Solventes que atacam o cristal	Ácidos fortes e solventes clorados

(*) Foram utilizados dois pratos, um de ângulo 45° e outro de ângulo 60°.

O espectrómetro utilizado é composto por um divisor de feixe KBr (KBr beam splitter), uma fonte de médio-IV e um detector DTGS. O equipamento trabalha a temperatura ambiente e tem uma purga de azoto para controlo de humidade, de modo a que a temperatura e humidade influenciem o mínimo possível os espectros obtidos.

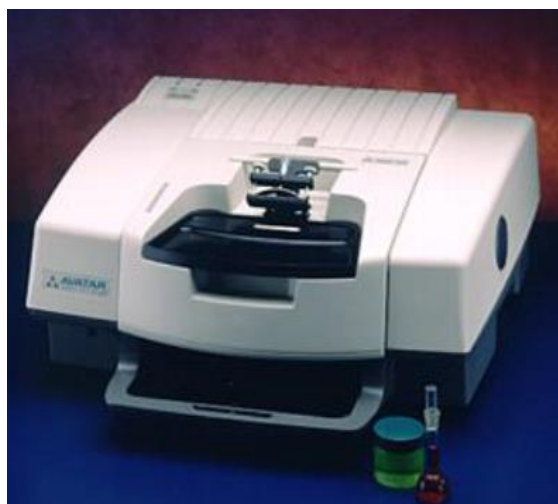


Figura 2.1: Acessório HATR instalado num espectrómetro FTIR



Figura 2.2: Acessório HATR

Thermo Scientific's OMNIC é um software avançado apropriado para espectroscopia FTIR. No OMNIC podem executar-se diversas tarefas, desde a recolha do espectro até à identificação dos principais picos. Foi este o software utilizado para a recolha dos espectros.

Para a implementação de métodos de quantificação o software utilizado foi o TQ Analyst. Neste software podemos criar métodos de análise quantitativa a partir de modelos lineares de calibração. Tendo o método de análise calibrado é possível quantificar amostras analisadas no FTIR cujo espectro esteja guardado no OMNIC.

Os parâmetros utilizados para configurar o equipamento nas análises realizadas estão descritos na **Tabela 2.2**. Estes parâmetros são introduzidos no OMNIC.

Tabela 2.2: Parâmetros introduzidos no OMNIC para as análises efectuadas.

Parâmetro	Valor
Number of scans	64
Resolution	4 cm ⁻¹
Final Format	Absorbance
Correction	None
Preview Data Collection	Off
Save Automatically	Off
Save Interferograms	Off
Collect background after	30 minutes
Max range limit	4000 cm ⁻¹
Min range limit	600 cm ⁻¹
Gain	Autogain
Zero filing	None

O número de *scans*, como o próprio nome indica, determina quantos *scans* serão realizados durante a recolha do background e do espectro da amostra. Quando são feitos vários *scans*, o equipamento calcula a média destes e assim obtém-se o espectro final. Aumentar o número de *scans* permite diminuir o ruído, porém aumenta-se o tempo de recolha do espectro. O acessório ATR rouba sinal ao FTIR o que leva a um grande aumento do ruído, por isso é necessário um número de *scans* superior ao de uma análise por transmissão (usualmente 32 *scans*). Assim, a análise com acessório ATR é feita com 64 *scans*.

2.1.2 Análise de Líquidos

Para a análise de líquidos existem dois pratos que podem ser utilizados com diferentes ângulos. Conforme a amostra que queremos analisar/quantificar deveremos utilizar diferentes ângulos de incidência do feixe de IV.

Tabela 2.3: Ângulo do cristal adequado a cada tipo de amostra.

Ângulo	Amostras
45°	Amostras de gasóleo inferiores a B30
60°	Amostras de gasóleo superiores a B30
	Amostras das unidades processuais

Procedimento para análise de amostras líquidas:

1. Depois do acessório estar devidamente colocado no Espectrómetro FTIR, garantir que o sistema esteja 15 minutos a purgar, para que a purga acesse todo o acessório.
2. Limpar o cristal com o solvente de limpeza indicado na Tabela 2.1.
3. Escolher o programa com os parâmetros descritos na Tabela 2.2.
4. Colocar o prato com cristal adequado à análise conforme descrito na Tabela 2.3.
5. Efectuar o *background*.
6. Colocar o líquido directamente por cima do cristal.
7. No caso de o líquido ser volátil, colocar a tampa para líquidos voláteis para evitar a evaporação durante a análise.
8. Efectuar a análise da amostra.
9. Para as amostras seguintes efectuar os passos 2,4,6,7 e 8.
10. Para análise de um elevado número de amostras, efectuar o passo 5 de 30 em 30 minutos.

2.1.3 Análise de Sólidos

Para ser possível a análise de sólidos é necessário que haja uma distribuição homogênea pelo cristal e bom contacto entre este e a amostra. Assim não é possível analisar cristais de depósitos sem antes desfazer a amostra até ter um pó fino.

Procedimento para análise de amostras sólidas:

1. Depois do acessório estar devidamente colocado no Espectrómetro FTIR, garantir que o sistema esteja 15 minutos a purgar, para que a purga atravessasse todo o acessório.
2. Limpar o cristal com o solvente de limpeza indicado na Tabela 2.1.
3. Escolher o programa com os parâmetros descritos na Tabela 2.2.
4. Caso a amostra seja sólida, por exemplo cristais, desfazer com almofariz até ficar um pó fino.
5. Colocar o prato com cristal de 60°.
6. Efectuar o *background*.
7. Colocar o pó no cristal.
8. Colocar o MiniGrip Press e fazer pressão sobre a amostra.
9. Efectuar a análise da amostra.
10. Para as amostras seguintes efectuar os passos 2,4,5,7,8 e 9.
11. Para análise de um elevado número de amostras, efectuar o passo 6 de 30 em 30 minutos.

É necessário ter em atenção que se a amostra, mesmo sendo um pó, se tiver uma dureza muito elevada pode danificar o cristal.

2.2 Análise Quantitativa

2.2.1 Determinação de FAME em Gasóleo – ASTM D7371

A legislação portuguesa determina que o gasóleo deve ter 7% (v/v) de biodiesel (FAME) na sua composição. No sentido de certificar o gasóleo de acordo com esta especificação foi necessário criar um método de quantificação do FAME em gasóleo. O método implementado e actualmente utilizado no Laboratório da Refinaria de Sines é a norma europeia EN 14078. Este método utiliza Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier por transmissão, porém apresenta alguns problemas como o uso de solventes de diluição e a difícil limpeza da célula de transmissão.

No sentido de melhorar os resultados de análise e eliminar os problemas do método utilizado, pesquisou-se uma forma de aplicar o acessório ATR a este tipo de análise de forma a substituir a análise FTIR por transmissão. A norma americana ASTM D7371 visa a determinação de FAME em gasóleo utilizando um método FTIR-ATR-PLS.

Esta norma baseia-se na recolha de espectros de misturas de gasóleo com biodiesel por espectroscopia FTIR utilizando um acessório ATR para a análise e utilizando um modelo quimiométrico dos mínimos quadrados parciais (PLS).

Para a determinação do teor de FAME em amostras de gasóleo foi necessário realizar-se uma calibração que permita a partir do espectro obtido quantificar a concentração de FAME presente em amostras de gasóleo.

A calibração foi realizada de acordo com a norma ASTM D7371. Utilizou-se o Set A da norma que determina a preparação de 3 conjuntos de 8 padrões de calibração com concentração entre 0.00% (v/v) e 10.00% (v/v). Utilizou-se o cristal de Seleneto de Zinco com ângulo de 45° por a concentração de biodiesel ser inferior a 30% (v/v), tal como descrito nos **Materiais e Métodos (Tabela 2.3)**.

Cada conjunto de calibração foi preparado com biodiesel e gasóleo limpo (sem FAME). A amostra de biodiesel utilizada tem uma pureza de 100% (m/m) determinada pelo método cromatográfico EN 14103 e uma massa volúmica de 876 mg/ml (a 21°C). Foram utilizadas três amostras de gasóleo, uma para cada conjunto, com diferentes números de cetano, tal como indicado na norma seguida. Os 24 padrões de calibração foram preparados por pesagem de FAME e aferição com gasóleo em balões volumétricos de 50 ml.

Na **Tabela 2.4** está exemplificado os cálculos usados para a preparação de dois padrões de calibração. Os cálculos foram efectuados com base nas **Equações 1,2 e 3**. Para consulta dos cálculos e resultados de todos os padrões de calibração consultar o **Anexo 1**.

$$X_s = \frac{Y_s \times \text{Massa volúmica}}{100} \quad \text{Equação 1}$$

$$X_{s, \text{corrigido}} = \frac{X_s}{\text{pureza}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Massa} = X_{s, \text{corrigido}} \times \text{Volume} \quad \text{Equação 3}$$

Tabela 2.4: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de calibração.

Padrão Número	Solvente	Y _s (% v/v)	X _s (mg/ml)	X _s corrigido (mg/ml)	Massa de FAME a pesar (mg)	Massa de FAME a pesar (g)
1	Gasóleo HC	0,00	0,0000	0,0000	0,0	0,0000
2	Gasóleo HC	0,25	2,1900	2,1900	109,5	0,1095

Com base na massa real pesada de FAME é necessário calcular a *percentagem* volúmica real de FAME na mistura. Estes cálculos foram feitos com base nas **Equações 4,5 e 6**. Os resultados dos cálculos estão apresentados na **Tabela 2.5**.

$$X_{s, \text{corrigido}} = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} \quad \text{Equação 4}$$

$$X_s = X_{s, \text{corrigido}} \times \text{pureza} \quad \text{Equação 5}$$

$$Y_s = \frac{X_s \times 100}{883} \quad \text{Equação 6}$$

Tabela 2.5: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem volúmica real de FAME em dois padrões de calibração.

Padrão Número	Solvente	Massa pesada de FAME (g)	Massa pesada de FAME (mg)	Xs corrigido (mg/ml)	Xs (mg/ml)	Ys real % (v/v)
1	Gasóleo HC	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,00
2	Gasóleo HC	0,1533	153,3	3,0660	3,1	0,35

Foram ainda preparados dois padrões de validação da recta de calibração. Os resultados dos cálculos destes padrões estão apresentados no **Anexo 1**.

Para a análise de cada padrão de calibração e validação seguir os passos descritos em **Materiais e Métodos (2.1.2 Análise de Líquidos)**. Tendo em atenção às seguintes alterações: efectuar um background antes de cada amostra e os padrões de calibração devem ser analisados por ordem crescente de concentração.

A calibração é realizada no **TQ Analyst** utilizando os espectros traçados dos 24 padrões de calibração e dos 2 padrões de validação seguindo os parâmetros descritos na **Tabela 2.6**.

Tabela 2.6: Parâmetros introduzidos no *TQ Analyst* para a calibração do método.

Calibração ASTM D7371 – Determinação de FAME em Gasóleo	
Tipo de Análise	Análise Quantitativa por Partial Least Squares (PLS)
Caminho óptico	Constante
Componente	FAME
Unidade	% (v/v)
Casas décimas do resultado	2
Mínimo valor	0.00
Máximo valor	10.00
Regiões de quantificação	1800-1692 cm ⁻¹ 1327-940 cm ⁻¹
Tipo de linha base	Nenhuma
Factores PLS	3

2.2.2 Determinação da pureza do Biodiesel – ASTM D7371 modificada

Para controlo da qualidade de biodiesel que a Refinaria de Sines compra para dosear no gasóleo é necessário determinar o teor de FAME em biodiesel, ou seja a pureza do biodiesel. Para tal o laboratório utiliza a norma europeia EN 14103 que consiste na determinação por cromatografia do teor de FAME e de Ésteres Metílicos de Ácido Linolénico em amostras de biodiesel. (14)

Este tipo de análise tem vindo cada vez mais a mostrar determinados problemas, tal como uma repetibilidade e reprodutibilidade demasiado elevadas e o elevado tempo de análise.

No sentido de melhorar os resultados de análise e eliminar os problemas do método utilizado, pesquisou-se uma forma de aplicar o acessório ATR a este tipo de análise de forma a substituir a análise por cromatografia. A norma americana ASTM D7371 visa a determinação de biodiesel (FAME) em gasóleo utilizando um método FTIR-ATR-PLS. Esta norma indica que se pode quantificar amostras de FAME até 100% (B100). Assim seria possível utilizar uma amostra pura de biodiesel (B100) dosear com gasóleo e construir uma recta de calibração para a gama de interesse.

Como a gama de interesse das amostras de biodiesel para determinação da pureza está entre os 80.00% e 100.00% (m/m) utilizou-se a norma ASTM D7371 para esta gama.

Para quantificar amostra é sempre necessário fazer uma calibração com a qual depois o espectro da amostra pretendida irá ser comparado. A calibração foi realizada de acordo com a norma ASTM D7371. Utilizou-se parte do Set C da norma. Este Set determina a preparação de 3 conjuntos de 9 padrões de calibração com concentração entre 30.00% (v/v) e 100.00% (v/v). Como a gama de interesse é menor, preparou-se os 3 conjuntos de calibração apenas com apenas 7 padrões de calibração cada, com concentrações entre 80.00% e 100.00% (v/v). Utilizou-se o cristal de Seleneto de Zinco com ângulo de 60° por a concentração de FAME ser superior a 30% (v/v), tal como descrito nos **Materiais e Métodos (Tabela 2.3)**.

Cada conjunto de calibração foi preparado com biodiesel e gasóleo limpo (sem FAME). A amostra de biodiesel utilizada tem uma pureza de 100% (m/m) determinada pelo método cromatográfico EN 14103. Foram utilizadas três amostras de gasóleo, uma para cada conjunto, com diferentes números de cetano, tal como indicado na norma seguida. Os 21 padrões de calibração foram preparados por pesagem de FAME e de gasóleo em erlenmeyers.

Na **Tabela 2.7** estão exemplificados resultados dos cálculos obtidos pela **Equação 7** para dois padrões de calibração. Para consulta dos resultados obtidos para todos os padrões de calibração consultar o **Anexo 2**.

$$\% \left(\frac{m}{m} \right) \text{ de FAME} = \frac{\text{Massa de FAME}}{\text{Massa Total}} \quad \text{Equação 7}$$

Tabela 2.7: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de calibração.

Padrão Número	Solvente	Massa de FAME a pesar (g)	Massa de Gasóleo a pesar (g)	Massa Total pesada (g)	% (m/m) de FAME
1	Gasóleo HC	16,0000	4,0000	20,0000	80,00
7	Gasóleo HC	1,0000	0,0000	1,0000	100,00

Pesadas e registadas as massas de FAME e Gasóleo é necessário calcular a percentagem mássica real de FAME nos padrões de calibração.

Tabela 2.8: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem mássica real de FAME.

Padrão Número	Solvente	Massa de FAME a pesar (g)	Massa de Gasóleo a pesar (g)	Massa Total pesada (g)	% (m/m) real de FAME
1	Gasóleo HC	16,0064	4,0161	20,0225	79,94%
7	Gasóleo HC	1,0000	0,0000	1,0000	100,00%

Foram ainda preparados dois padrões de validação da recta de calibração. Os resultados dos cálculos destes padrões estão apresentados no **Anexo 2**.

Para a análise de cada padrão de calibração e validação seguir os passos descritos em **Materiais e Métodos (2.1.2 Análise de Líquidos)**. Tendo em atenção às seguintes alterações: efectuar um background antes de cada amostra e os padrões de calibração devem ser analisados por ordem crescente de concentração.

A calibração é realizada no **TQ Analyst** utilizando os espectros traçados dos 21 padrões de calibração e dos 2 padrões de validação seguindo os parâmetros descritos na **Tabela 2.9**.

Tabela 2.9: Parâmetros introduzidos no *TQ Analyst* para a calibração do método.

Calibração ASTM D7371 Modificada – Pureza do Biodiesel	
Tipo de Análise	Análise Quantitativa por Partial Least Squares (PLS)
Caminho óptico	Constante
Componente	FAME
Unidade	% (m/m)
Casas décimas do resultado	2
Mínimo valor	80.00
Máximo valor	100.00
Regiões de quantificação	1851-1670 cm ⁻¹ 1371-1060 cm ⁻¹
Tipo de baseline	Nenhuma
Factores PLS	3

2.3 Análise Qualitativa

2.3.1 Análise de espectros

Após a análise das amostras é necessário interpretar o espectro obtido e retirar conclusões sobre os grupos característicos que constituem a amostra. Para a interpretação dos espectros foi utilizada a informação descrita na **Introdução Teórica (1.5 Espectroscopia de Infravermelho)**.

2.3.2 Subtracção de espectros

No caso de termos uma mistura de dois compostos, como por exemplo em amostras de efluentes que temos água misturada com hidrocarbonetos, quando a quantidade de hidrocarbonetos é suficientemente grande para ser detectada por IV, podemos obter um espectro que é uma mistura destes dois componentes.

Para o Laboratório interessa saber a composição da amostra em hidrocarbonetos, daí ser útil poder subtrair ao espectro da mistura analisada o espectro da água, obtendo-se apenas o espectro do hidrocarboneto de interesse.

Para tal ser possível é necessário:

1. Analisar a amostra pretendida, como descrito em **Materiais e Métodos (2.1.2 Análise de Líquidos)**.
2. Analisar a amostra pura do composto que queremos subtrair (no exemplo anterior este composto seria água).
3. Seleccionar os dois espectros no OMNIC e subtrair escolhendo o factor mais adequado.

2.3.3 Biblioteca de espectros

O OMNIC tem uma ferramenta que permite criar bibliotecas de espectros. Estas bibliotecas funcionam como uma base de dados na qual podemos pesquisar um espectro de interesse. Estas bases de dados são muito interessantes e importante para a análise de amostras desconhecidas.

Tendo uma amostra que não conhecemos a composição e origem podemos obter o seu espectro como descrito em **Métodos e Análise (2.1.2 Análise de Líquidos)** e compará-lo com as bibliotecas criadas. Esta ferramenta vai seleccionar das bibliotecas escolhidas os cinco espectros com maior correspondência.

Este tipo de análise permite-nos achar dentro das bibliotecas criadas as substâncias que em termos de espectroscopia de infravermelho são mais parecidas com a amostra analisada.

Em termos de software é apenas necessário abrir o espectro da amostra no OMNIC e fazer procurar nas bibliotecas de interesse.

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão descritos os resultados experimentais mais significativos referentes à caracterização dos produtos petrolíferos e aos métodos analíticos desenvolvidos.

De salientar que neste capítulo os espectros apresentados podem apresentar bandas positivas ou negativas na gama dos 2350 cm^{-1} , esta banda diz respeito ao estiramento C-O das moléculas de dióxido de carbono e ocorre devido às variações de dióxido de carbono no ambiente que rodeia o equipamento desde o momento do background até ao momento da análise da amostra.

As amostras foram analisadas consoante o seu estado físico, tal como descrito em **Materiais e Métodos**.

3.1 Análise Quantitativa

3.1.1 Determinação de FAME em Gasóleo – ASTM D7371

Para determinar a concentração de FAME em amostras de gasóleo com utilização do acessório ATR realizou-se a calibração como está descrito nos **Materiais e Métodos (2.2.1 Determinação de FAME em Gasóleo – ASTM D7371)**. A recta de calibração obtida pode ser consultada no **Anexo 3**.

De modo a se poder comparar o método desenvolvido (ASTM D7371) com o já utilizado no Laboratório (EN 14078) foram analisadas 8 amostras de gasóleo com FAME com diferentes concentrações pelos dois métodos descritos e determinou-se o módulo da diferença obtida pela quantificação dos dois métodos. Os resultados estão apresentados na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1: Quantificação de amostras de gasóleo pela EN 14078 e pela ASTM D7371.

Número da Amostra	EN 14078 % (v/v) de FAME	ASTM D7371 % (v/v) de FAME	Módulo da Diferença % (v/v) de FAME
1	0.05	0.00	0.05
2	6.9	6.9	0.0
3	7.0	6.8	0.2
4	7.1	7.0	0.1
5	7.1	7.0	0.1
6	7.4	7.0	0.3
7	6.5	6.3	0.2
8	6.7	6.7	0.0

Pelos resultados apresentados pode-se concluir que a diferença entre os dois métodos na quantificação é pequena, sendo sempre igual ou inferior a 0.3 % (v/v).

A repetibilidade documentada da EN 14078 é de 0.3% (v/v). Dois métodos distintos terem uma diferença inferior à repetibilidade do próprio método implementado mostra que os resultados da ASTM D7371 são excelentes, apresentando uma exactidão idêntica ao método de referência.

Tendo em conta que a quantificação pela ASTM D7371 conduz a resultados fiáveis, exactos e precisos e sendo que este método tem muitas vantagens em relação ao anterior é favorável ao laboratório mudar para este método de análise.

3.1.2 Determinação da pureza do Biodiesel – ASTM D7371 modificada

Para determinar a pureza de amostras de biodiesel com utilização do acessório ATR realizou-se a calibração como está descrito nos **Materiais e Métodos (2.2.2 Determinação da Pureza do Biodiesel – ASTM D7371 modificada)**.

A recta de calibração obtida pode ser consultada no **Anexo 3**.

De modo a se poder comparar o método desenvolvido (ASTM D7371) com o já utilizado no Laboratório (EN 14103) foram analisadas nove amostras de biodiesel pelos dois métodos descritos e determinou-se o módulo da diferença obtida pela quantificação dos dois métodos. Os resultados estão apresentados na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2: Quantificação de amostras de biodiesel pela EN 14103 e pela ASTM D7371.

Origem do Biodiesel	Número da Amostra	EN 14103 % (m/m) de FAME	ASTM D7371 % (m/m) de FAME	Módulo da Diferença % (m/m) de FAME
Vegetal	1	100.0	99.9	0.1
	2	96.9	96.2	0.7
	3	95.6	94.2	1.4
	4	95.8	95.6	0.2
	5	98.1	98.7	0.6
	6	97.8	96.2	1.6
	7	98.6	98.7	0.1
Animal	8	92.4	92.6	0.2
	9	96.4	95.3	1.1

O método de cromatografia utilizado no Laboratório para determinação da pureza das amostras de biodiesel é um método com uma fraca repetibilidade. A forma como se integra neste método é muito importante para os resultados obtidos e pode variar de analista para analista e é esse um dos motivos porque o método tem uma má repetibilidade.

Analisando os resultados pode-se concluir que a diferença entre os dois métodos na maioria dos ensaios é baixa. Existem apenas dois ensaios (Amostra 3 e 6) com uma diferença um pouco maior, mas mesmo assim inferior à repetibilidade da EN 14103. Para este tipo de análise as diferenças apresentadas são valores aceitáveis.

Os resultados obtidos mostram que a quantificação feita pela ASTM D7371 conduz a bons resultados. E ainda este método tem imensas vantagens em termos de análise comparativamente ao utilizado. Assim, seria vantajoso substituir o método de cromatografia EN 14103 pela análise por espectroscopia FTIR-ATR-PLS com base na ASTM D7371.

3.2 Análise Qualitativa

3.2.1 Análise de amostras de biodiesel

Para perceber que grupos vibracionais das moléculas de biodiesel são detectados por espectroscopia de infravermelho e a que comprimentos de onda as bandas de IV aparecem foi feita a análise de uma amostra de biodiesel vegetal (B100). O espectro de IV obtido e as bandas características estão representados na **Figura 3.1**.

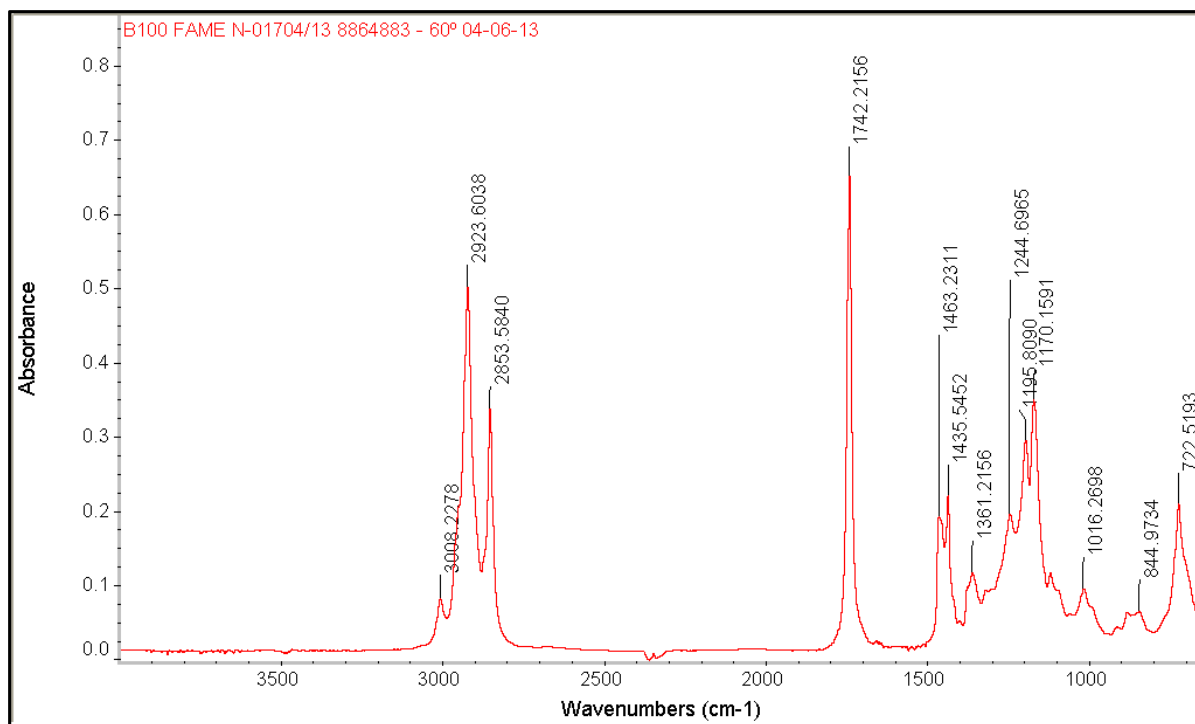


Figura 3.1: Espectro de IV de biodiesel vegetal.

No espectro pode-se observar duas zonas distintas de bandas: $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ e $1750\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Para melhor visualização e identificação das bandas efectuou-se ampliações das duas zonas, as quais podem ser consultadas no **Anexo 3**.

As bandas dos 2950 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico respectivamente do grupo metileno (CH_3) que compõe o final das cadeias de ésteres. Na zona dos 2920 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} observa-se o estiramento assimétrico e simétrico dos grupos metileno (CH_2) que constituem as moléculas de hidrocarbonetos “R” ligadas ao carbono do grupo carbonilo.

Pelas absorvâncias observadas pode-se concluir que as moléculas deste tipo de biodiesel têm muito maior concentração em grupos metileno do que metilo, visto a absorvância das bandas do primeiro ser muito superior ao segundo.

Na zona dos 1742 cm^{-1} detecta-se a banda mais importante do espectro de biodiesel, sendo esta também a banda mais intensa. Esta banda é característica do estiramento C=O do grupo carbonilo do éster. Esta é uma das bandas utilizadas para quantificação de FAME em gasóleo. As restantes bandas características de ésteres são as de vibração C-H tesoura de ésteres e estiramento –C-O-R em ésteres na gama dos $1270\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$.

Pode ainda observar-se a banda de deformação angular assimétrica dos grupos metilo e metileno nos 1463 cm^{-1} e nos 1361 cm^{-1} a deformação angular simétrica dos grupos metilo. Por fim a última banda observada confirma a presença dos grupos CH_2 sendo esta característica das vibrações rock C-H destes grupos.

Estudo do comprimento de onda da banda do carbonilo

No intuito de perceber se a concentração de FAME altera o comprimento de onda da banda do carbonilo foram analisadas três amostras de gasóleo com FAME com concentrações diferentes e identificou-se o comprimento de onda do máximo do pico do carbonilo. Os espectros estão no **Anexo 3** e os resultados na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3: Comprimento de onda do pico do carbonilo para diferentes concentrações de FAME.

Amostra	1	2	3
Teor em FAME % (v/v)	7	79.94	99.77
Comprimento de onda da banda do carbonilo (cm^{-1})	1746.6	1743.2	1742.2

Pela análise dos resultados pode concluir-se que o pico do carbonilo sofre uma deslocalização com a variação da concentração de FAME na mistura. Com o aumento da concentração de FAME, o comprimento de onda da banda do carbonilo diminui.

Biodiesel animal

O objectivo deste estudo foi perceber se o biodiesel vegetal analisado anteriormente seria semelhante ao biodiesel produzido por origem animal em termos de espectroscopia de infravermelho.

Para tal analisou-se uma amostra de biodiesel animal e comparou-se com o espectro do biodiesel vegetal. Os dois espectros estão apresentados na **Figura 3.2**. Para uma análise mais detalhada ver ampliações no **Anexo 3**.

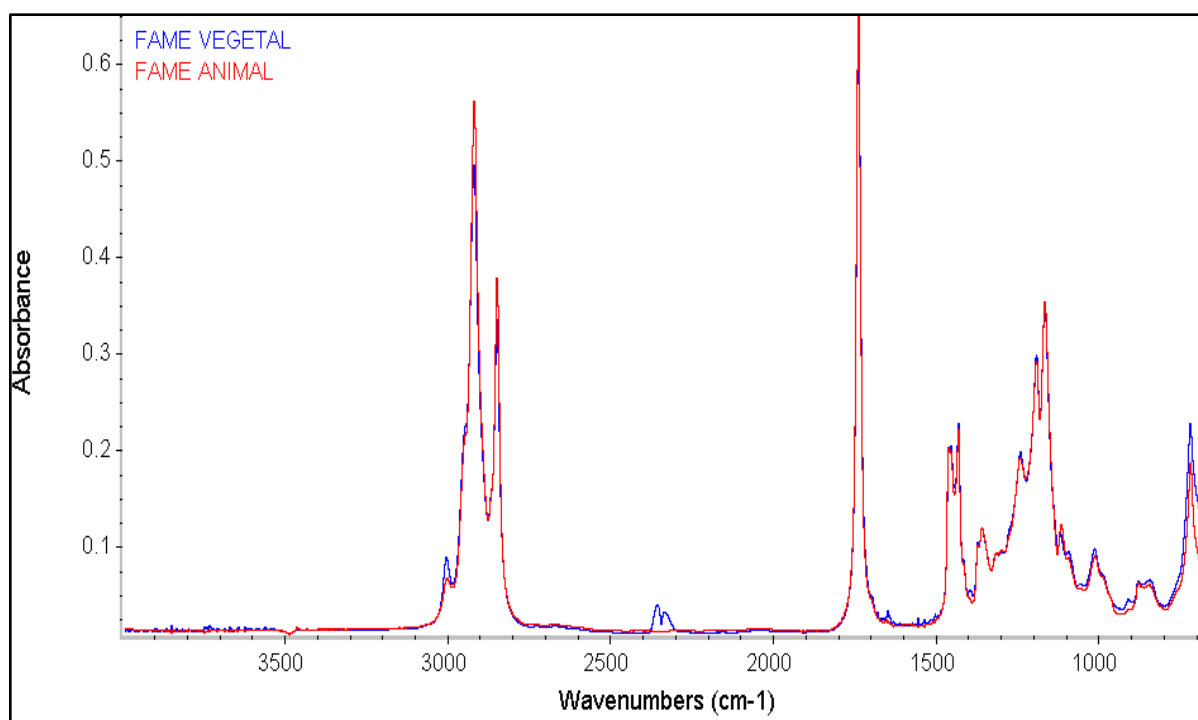


Figura 3.2: Espectro de Biodiesel Vegetal e de Biodiesel Animal.

Os espectros são semelhantes em toda a gama traçada e têm as mesmas bandas características. Apenas existem algumas bandas que a absorvância não é semelhante, porém a diferença é mínima e por isso não é significativa e não permite tirar conclusões. Assim, em termos de espectroscopia de IV o FAME vegetal e animal são semelhantes.

3.2.2 Análise de amostras de efluentes

As amostras de efluentes são amostras de água que podem conter hidrocarbonetos, mais comumente chamados de óleos.

Os objetivos do estudo dos efluentes são perceber se por espectroscopia de infravermelho com acessório ATR é possível detectar a presença de óleos em águas de efluentes e se é possível identificar a origem dos hidrocarbonetos presentes na água, ou seja, em zona da fábrica têm origem.

Foram analisadas três amostras, as quais estão indicadas na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4: Amostras de efluentes analisadas.

Amostra Número	Tipo de Amostra	Origem	Tipo de óleo
1	Água oleosa	Movimentação de Produtos	Partículas em suspensão
2	Água de Injecção	Fábrica 3	Fina camada de óleo na parte superior da amostra
3	Água de Injecção	Fábrica 3	Grande camada de óleo na parte superior da amostra

A amostra 1 foi agitada e retirou-se 1 ml para analisar. Das amostras 2 e 3 foi retirado 1 ml da parte superior da amostra.

Para poder comparar uma água de efluente com uma água limpa analisou-se uma amostra de água limpa cujo espectro está apresentado na **Figura 3.3**.

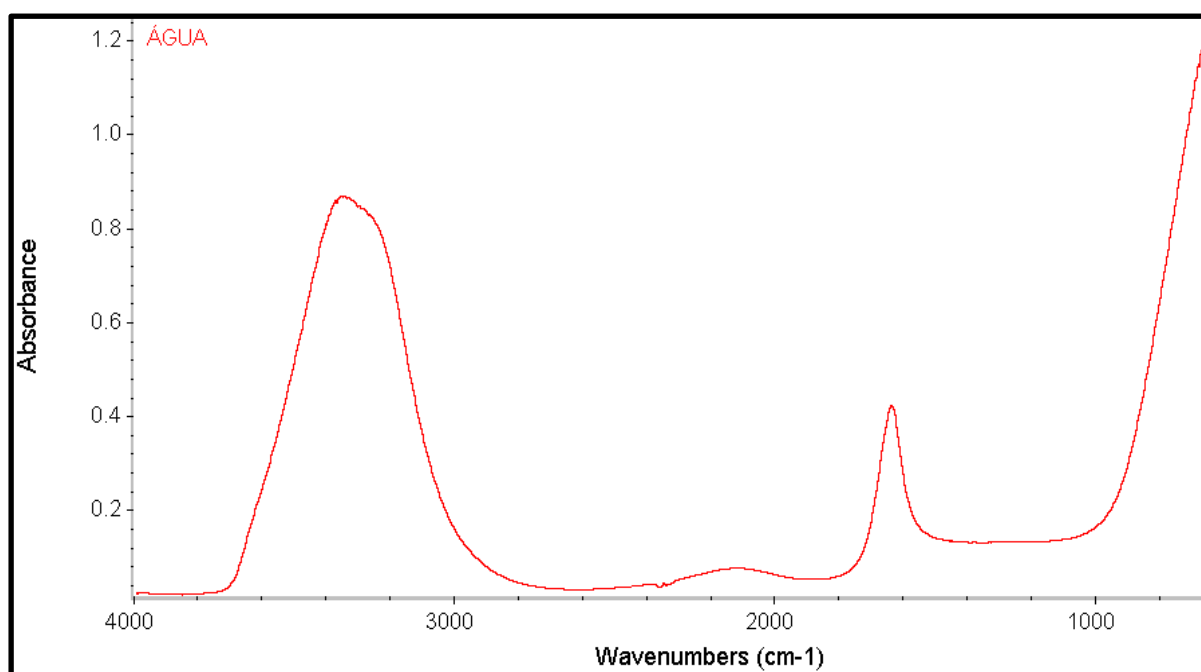


Figura 3.3: Espectro de Infravermelho da água.

O espectro da água é constituído por duas bandas principais. Uma banda larga entre os 3000 e os 3700 cm^{-1} que representa as vibrações de estiramento das ligações O-H e uma banda mais estreita nos 1600 cm^{-1} que representa as vibrações de deformação das ligações O-H.

A **Figura 3.4** representa o espectro de infravermelho da Amostra 1.

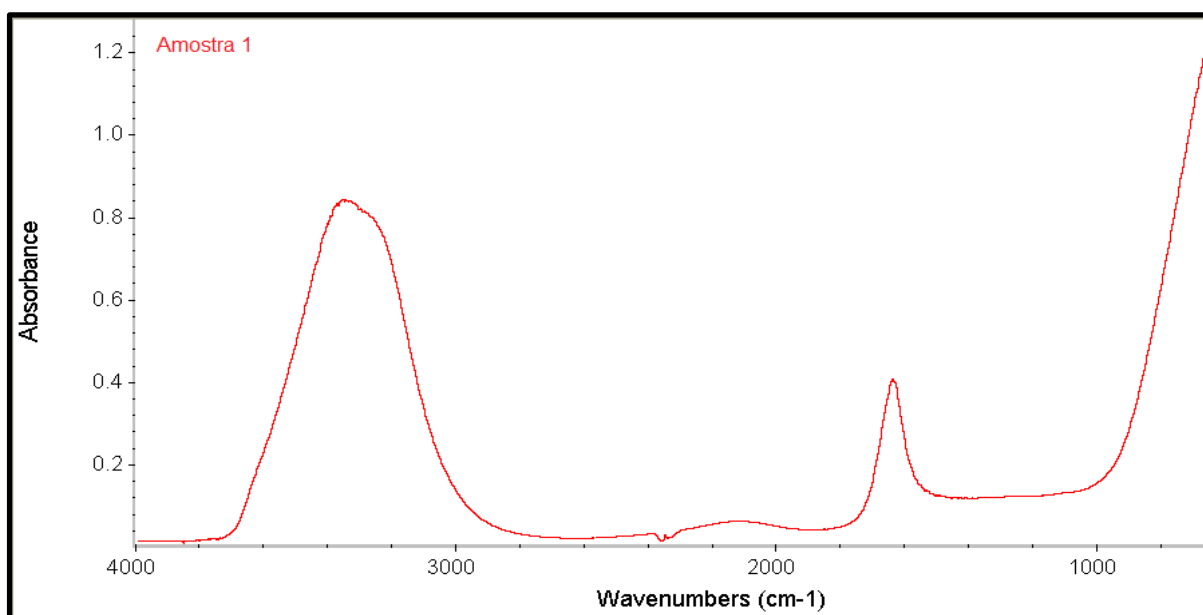


Figura 3.4: Espectro de Infravermelho da amostra 1 (água oleosa).

Observando o espectro da amostra 1 e comparando-o com o da água percebemos que os espectros são semelhantes em toda a gama analisada. A ausência de outras bandas é indicativa da fraca presença de hidrocarbonetos na amostra. Isto acontece porque por ATR o feixe de IV apenas irá penetrar micrómetros da amostra. Como a amostra tinha uma quantidade muito pequena de óleo, o feixe só interagiu com moléculas de água, não sendo assim possível identificar a presença de hidrocarbonetos em pequenas concentrações por esta técnica.

A **Figura 3.5** representa o espectro de infravermelho da Amostra 2.

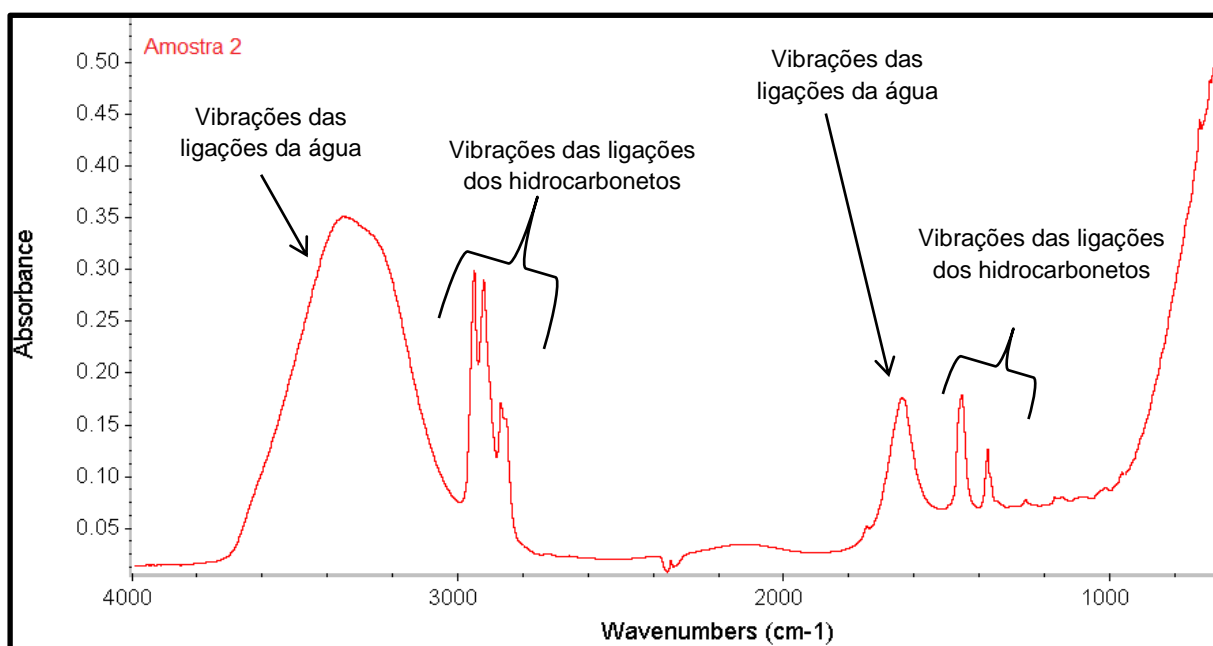


Figura 3.5: Espectro de Infravermelho da amostra 2 (água de injeção com camada fina de óleo).

Na amostra 2 a quantidade de óleo analisada já era suficiente para o feixe de IV conseguir interagir com moléculas de água e de óleo. Assim, o espectro é composto por bandas da água e por bandas de hidrocarbonetos, tal como descrito na figura.

Para analisar apenas os hidrocarbonetos presentes na amostra realizou-se a subtração do espectro da água ao da amostra, tal como descrito em **Materiais e Métodos (2.3.2 Subtração de Espectros)**.

Tendo em conta que esta é uma amostra da Fábrica 3 e que foi criada uma biblioteca apenas com amostras desta Fábrica, fez-se a pesquisa do espectro do óleo obtido nessa biblioteca. Esta pesquisa foi efectuada como descrito em **Materiais e Métodos (2.3.3 Bibliotecas de Espectros)**. O resultado da pesquisa está apresentado na **Figura 3.6**.

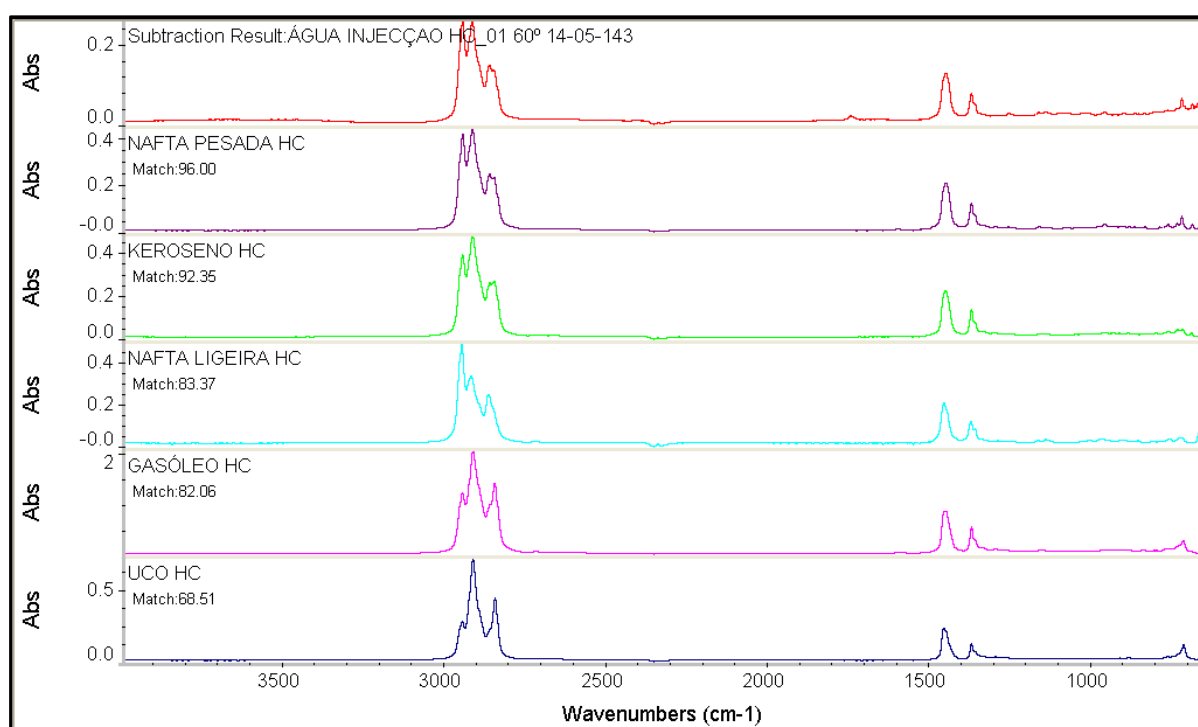


Figura 3.6: Pesquisa do espectro do óleo da Amostra 2 na biblioteca de espectros da Fábrica 3.

Pelos resultados apresentados na **Figura 3.6** podemos perceber que o óleo da amostra 2 é bastante semelhante à Nafta Pesada do HC (96% de correspondência). Esta é uma forma simples e rápida de fazer uma primeira identificação dos hidrocarbonetos que em termos de espectroscopia de IV são semelhantes ao óleo presente na água.

Este exemplo mostra como os métodos de subtração de espectros e pesquisa em biblioteca previamente elaboradas pode auxiliar na determinação da origem de um óleo presente numa amostra de água.

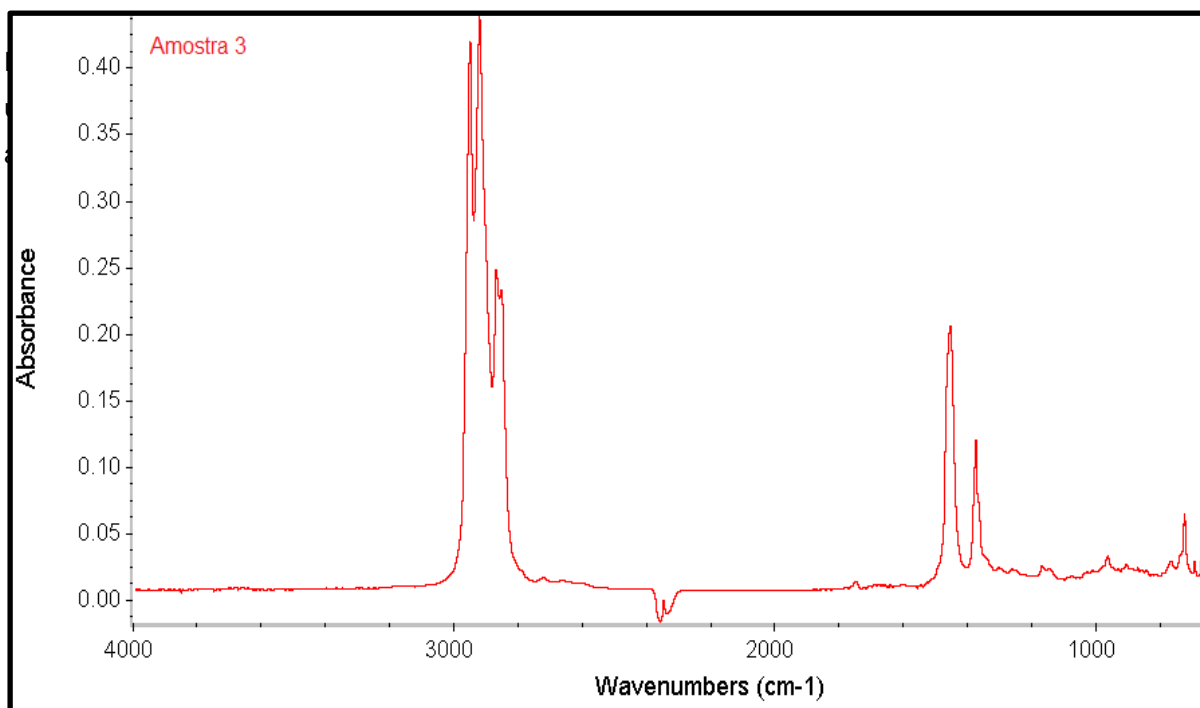


Figura 3.7: Espectro de Infravermelho da amostra 3 (água de injeção com camada grande de óleo).

Como se pode observar pelo espectro da amostra 3, a quantidade de amostra analisada só continham hidrocarbonetos, não estando presente qualquer banda relativamente à água.

Tal como na amostra anterior interessa perceber das amostras da fábrica 3 qual se aproxima mais em termos de IV do óleo retirado para análise e para tal efetuou-se a pesquisa na biblioteca “Fábrica 3” tal como descrito em **Materiais e Métodos (2.3.3 Bibliotecas de Espectros)**. O resultado da pesquisa está apresentado na **Figura 3.8**.

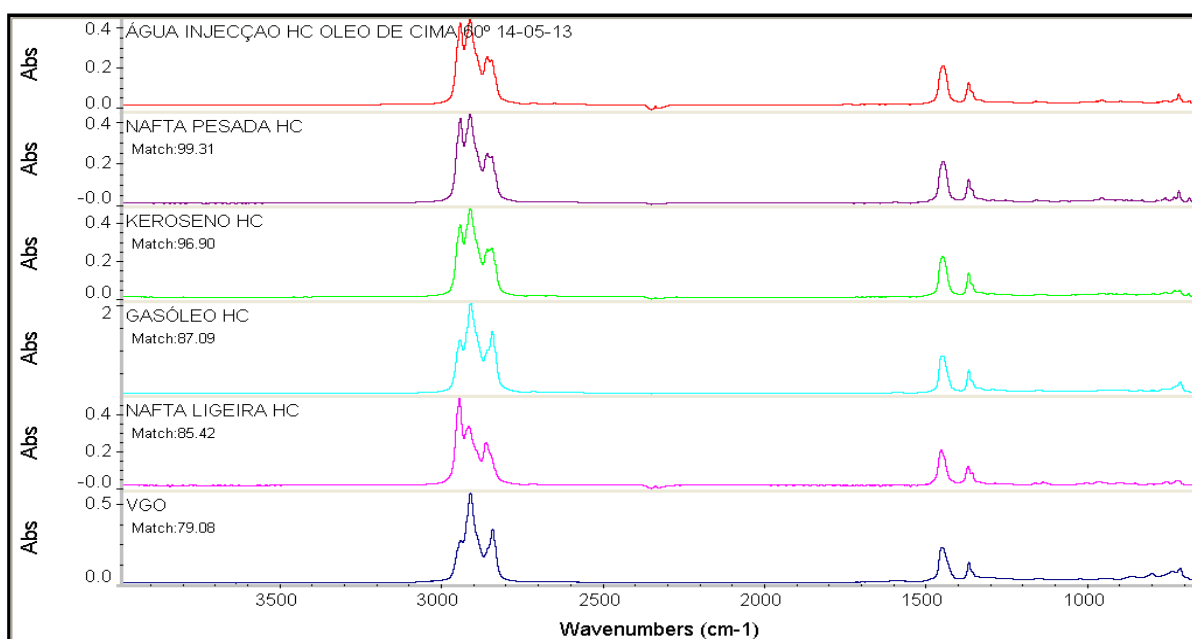


Figura 3.8: Pesquisa do espectro do óleo da Amostra 3 na biblioteca de espectros da Fábrica 3.

Pelos resultados apresentados na **Figura 3.8** podemos perceber que o óleo da amostra 3 é semelhante à Nafta Pesada do HC (99.31% de correspondência). Amostras com correspondência superior a 99%, pode-se dizer que é praticamente certo que sejam o mesmo tipo de amostra. Assim, por esta análise conclui-se que o óleo presente na água da amostra 3 foi uma contaminação de Nafta Pesada e HC.

Pela análise das amostras de efluentes conclui-se que para que por Espectroscopia FTIR com acessório ATR seja possível detectar a presença de hidrocarbonetos é necessário que haja uma determinada concentração de óleo na amostra analisada. Caso contrário, se a concentração de óleo na amostra for muito inferior à de água não é possível obter resultados quantitativos. Caso a quantidade de hidrocarbonetos na amostra seja suficiente para esta ser detetada, então existem determinadas ferramentas muito úteis para a identificação dos hidrocarbonetos, tais como a subtração do espectro da água e a busca em bibliotecas previamente definidas.

3.3.3 Análise de Famílias de Produtos

Este capítulo aborda as amostras por famílias de produtos. Começando pelo crude, até aos seus produtos destilados, passando por produtos de cracking térmico e catalítico.

3.3.3.1 Crude

Analisaram-se várias amostras de crudes para perceber que grupos vibracionais das moléculas de petróleo bruto (crude) são detetados por Espectroscopia de Infravermelho, a que comprimentos de onda as bandas de IV aparecem e se todos os crudes são semelhantes em IV. Na **Figura 3.9** está representado o espectro de um crude puro.

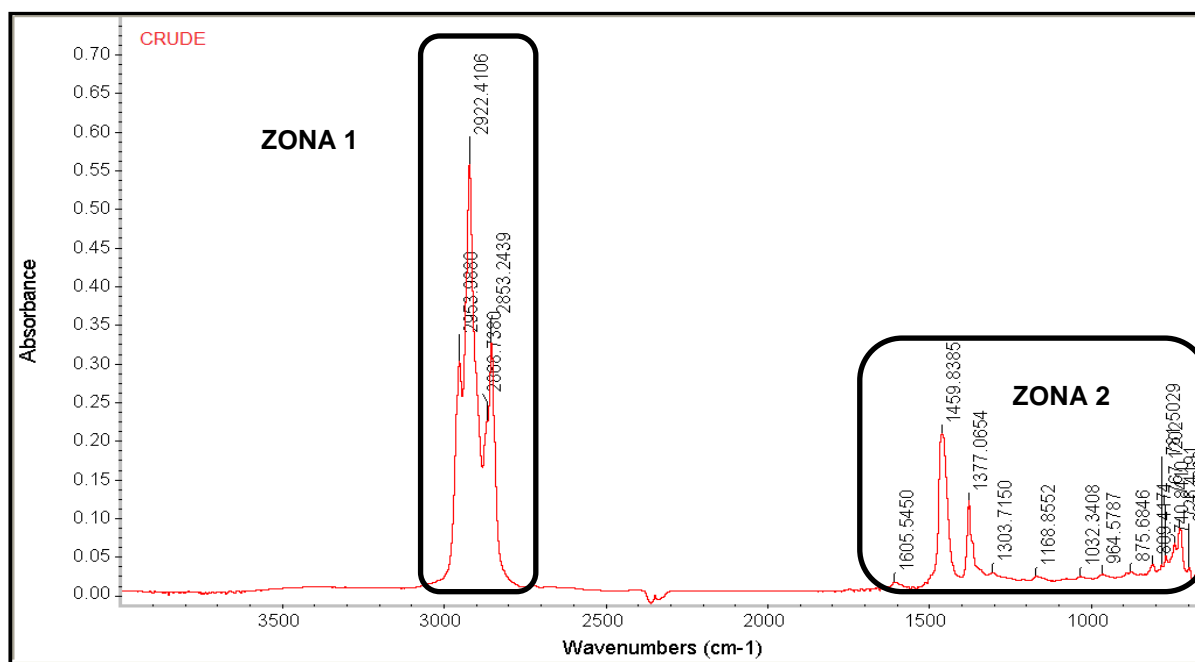


Figura 3.9: Espectro de Infravermelho de uma amostra de crude puro.

No espectro pode-se observar duas zonas distintas de bandas: $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ e $1650\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Para uma melhor visualização e interpretação das bandas ampliou-se as duas zonas. As ampliações estão nas **Figuras 3.10 e 3.11**, nas quais é possível observar a identificação das bandas por tipo de vibração e comprimento de onda de acordo com o descrito na **Introdução Teórica (1.5 Espectroscopia de Infravermelho)**.

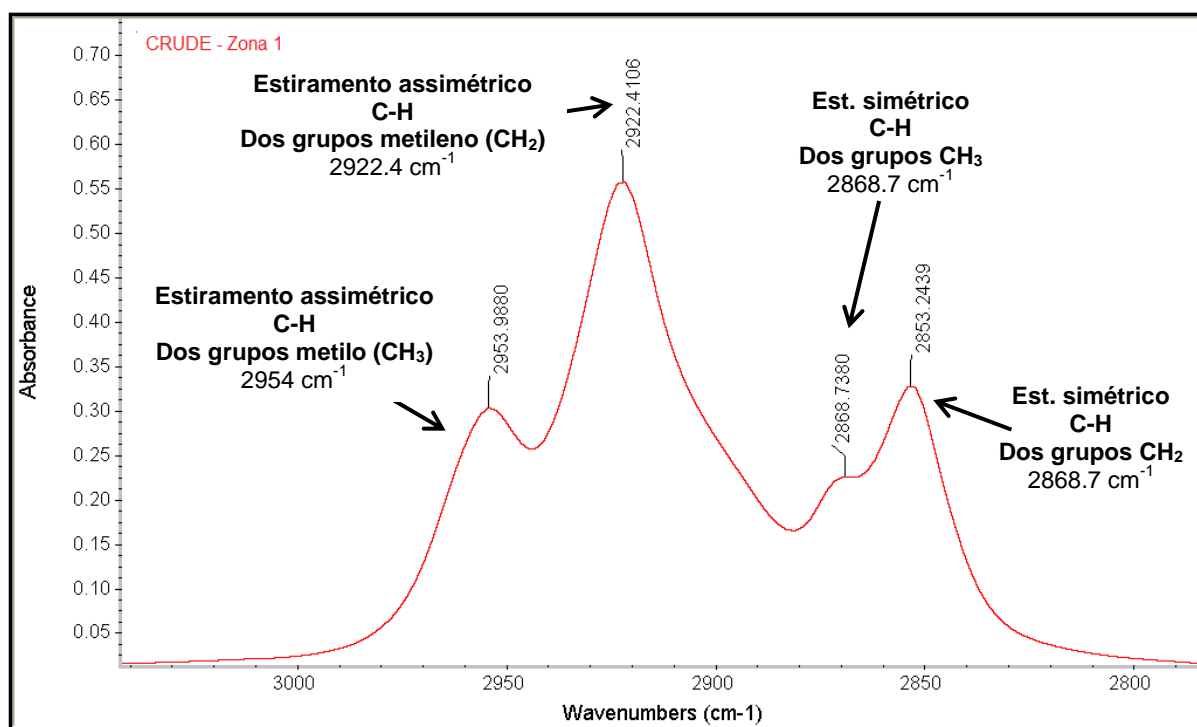


Figura 3.10: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} do espectro de um crude puro.

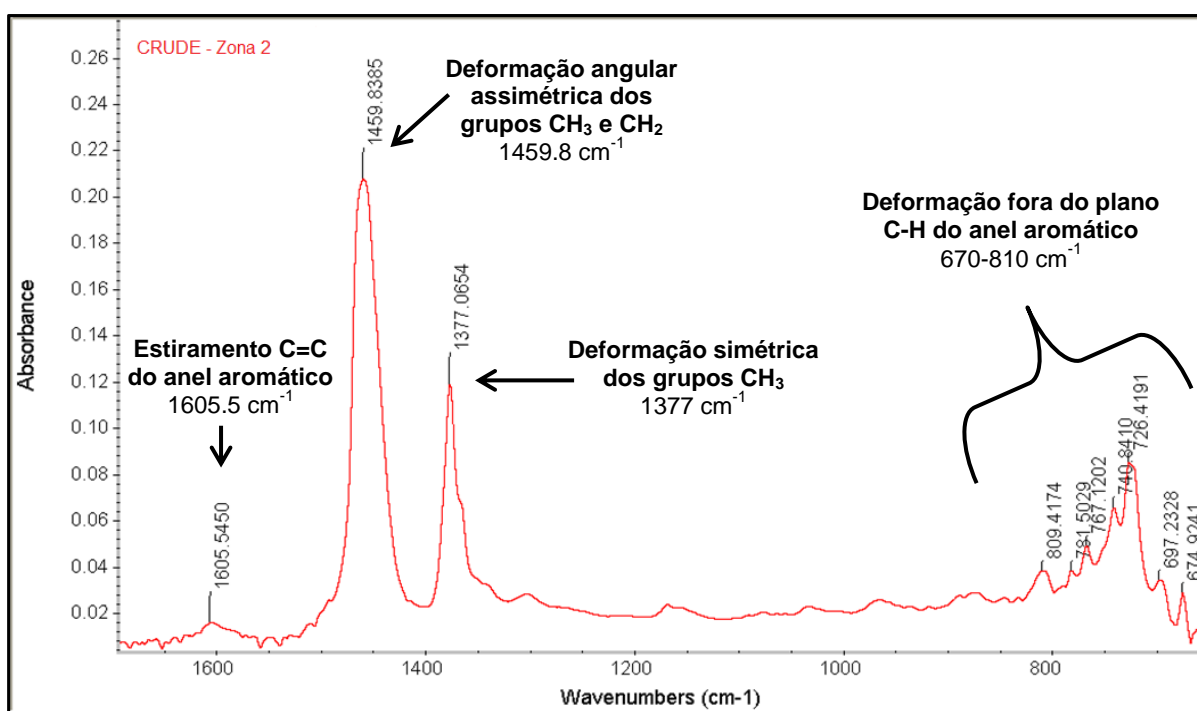


Figura 3.11: Ampliação da zona dos 1650 aos 650 cm^{-1} do espectro de um crude puro.

Os grupos metilo (CH_3) e metileno (CH_2) identificados no espectro na **Figura 3.10** e na **Figura 3.11** são grupos funcionais característicos de dois tipos de compostos presentes no crude: parafinas e naftênicos.

As parafinas e iso-parafinas são compostos com grande número de grupos CH_3 e CH_2 . No caso de termos parafinas de cadeia pequena (com pequeno número de carbonos) teremos maior concentração em grupos terminais de cadeia (CH_3). Inversamente, mais grupos CH_2 presentes é indicativo de cadeias maiores, logo de compostos mais pesados.

Como se pode observar na zona 1, as bandas vibracionais correspondentes aos grupos CH_2 têm uma absorvância bastante superior às bandas dos grupos CH_3 , o que é indicativo de que a amostra de crude analisada é composta por compostos pesados, de cadeia grande.

Os compostos naftênicos, também chamados de cicloalcanos são caracterizados por grande concentração em grupos metileno agarrados aos carbonos da estrutura cíclica. Assim, a maior absorvância destes grupos é também indicativa da grande presença de naftênicos nesta amostra.

Na zona 2 a bandas dos 1605.5 cm^{-1} do estiramento $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático evidencia a presença de compostos aromáticos. A absorvância desta banda é muito pequena, o que indica que a concentração em aromáticos e/ou de asfaltenos (anéis aromáticos ligados entre si, com grupos ligados que lhe conferem polaridade) é baixa. Observando para a Zona 1 podemos confirmar a fraca presença destes tipos de compostos, pois caso estivessem presentes em maior concentração, deveríamos ter uma banda de estiramento $\text{C}-\text{H}$ do anel aromático na zona dos $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$.

Embora em baixa concentração, estes compostos aromáticos estão presentes e os anéis têm substituição. Isto é detetável pela análise do espectro na Zona 2, pois temos banda de deformação fora do plano de ligações $\text{C}-\text{H}$ do anel aromático na zona dos $810\text{-}670\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas são indicativas do tipo de substituição dos anéis. As bandas detetadas indicam que existem quatro tipos de substituição: mono, orto, para e meta. Porém, novamente se observa que a absorvância destas bandas é muito pequena, o que mais uma vez confirma a fraca presença de aromáticos.

A análise descrita anteriormente do espectro de crude, irá ser utilizada mais à frente para outros compostos que têm as mesmas bandas vibracionais, como os destilados do crude.

Comparação de amostras de crude

Com o intuito de perceber se diferentes amostras de crudes, com diferentes origens (puros de diferentes fontes, tanques e alimentação à destilação atmosférica) seriam semelhantes em IV analisou-se amostras de crudes das fontes referidas anteriormente e comparou-se os seus espectros. Os espectros analisados estão na **Figura 3.12** e são referentes a um crude de alimentação à destilação atmosférica, a um crude puro, a uma mistura de dois crudes puros e a um crude de tanque de armazenagem. As ampliações das zonas relevantes para a análise estão no **Anexo 4 (4.1 Crude)**.

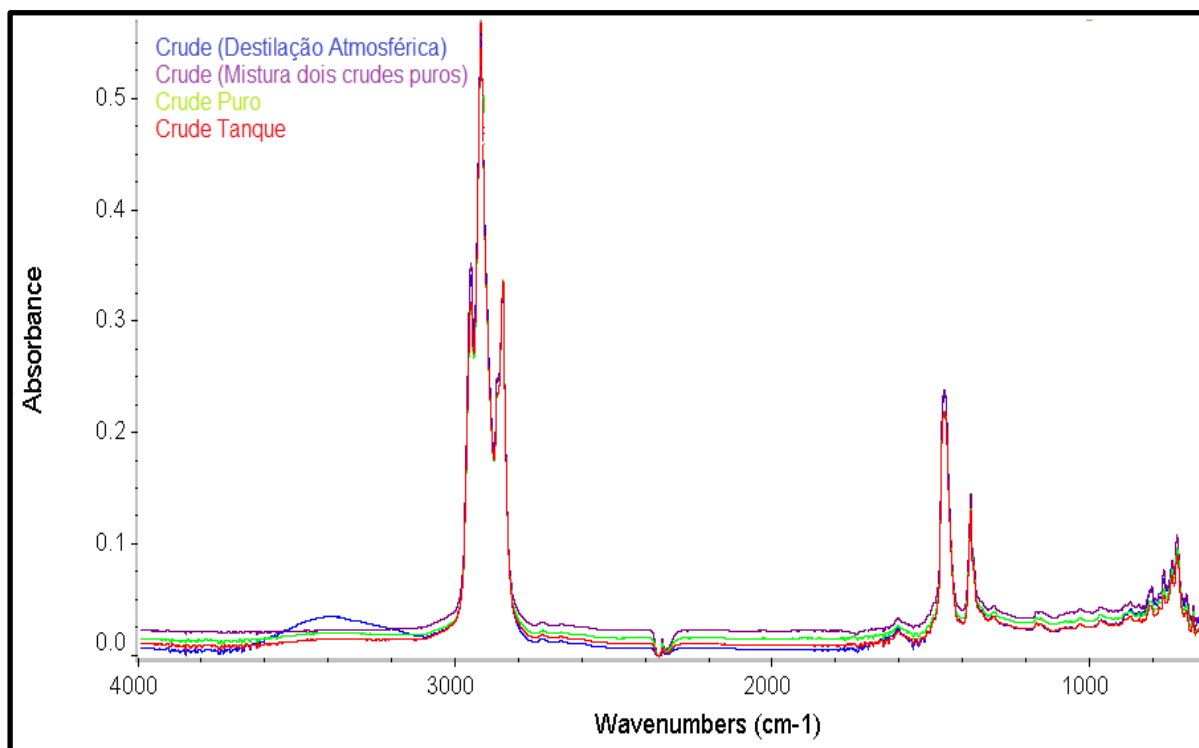


Figura 3.12: Espectro de diversas amostras de crudes.

Pela análise dos espectros podemos perceber que a amostra de crude de alimentação à destilação atmosférica apresenta uma banda de estiramento axial das ligações O-H na zona dos 3200-3650 cm^{-1} muito superior às restantes amostras. Esta banda é característica da molécula de água. A amostra de crude em questão passou por uma unidade de dessalinização (*dissalters*) por isso é normal conter água.

Podemos ver que esta banda referente ao estiramento O-H da molécula de água tem intensidade diferente em cada um dos crudes analisados. Isto acontece porque o teor de água difere de amostra para amostra. Será por isso espectável que por FTIR-ATR seja possível quantificar o teor de água em amostras de crude.

Entre os 3000 e 650 cm^{-1} , os espectros das quatro amostras são semelhantes, contendo todos as mesmas bandas e por isso os mesmos grupos vibracionais. Relativamente à absorvância de cada banda, esta varia muito pouco de crude para crude, o que está relacionado com a quantidade de feixe que conseguiu penetrar na amostra e como já referido anteriormente com o tamanho das cadeias. Porém, esta diferença de absorvância não é significativa e não permite tirar mais conclusões. Assim, conclui-se que nesta gama os crudes analisados são semelhantes por espectroscopia de IV.

3.3.3.2 Nafta

Existem diversos tipos de naftas com propriedades diferentes. A primeira unidade fabril da Refinaria onde se produz nafta é no Fraccionamento. Nesta unidade obtém-se nafta ligeira, média e pesada.

De forma a se entender os grupos funcionais característicos das naftas fez-se a análise da nafta ligeira, cujo espectro esta representado na **Figura 3.13** e cujas ampliações com as respectivas bandas identificas estão no **Anexo 4 (4.2 Nafta)**. Os espectros e ampliações da Nafta Média e Pesada do Fraccionamento para consulta estão apresentados no mesmo anexo.

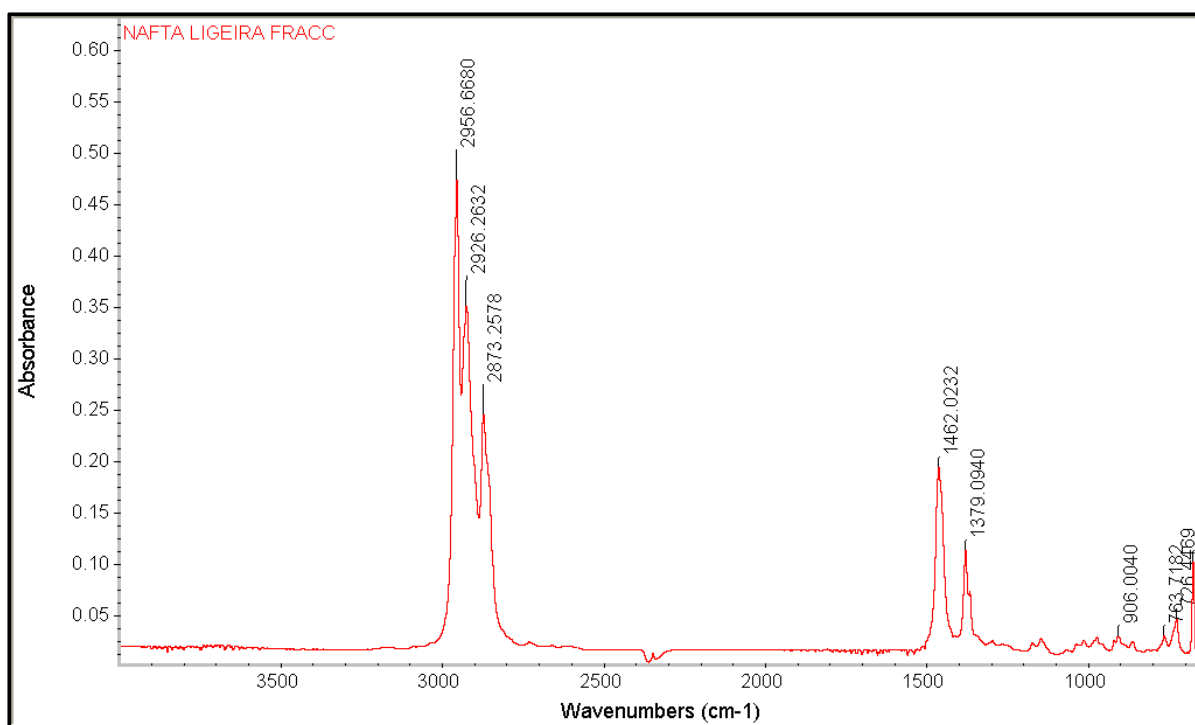


Figura 3.13: Espectro de Infravermelho de uma Nafta Ligeira do Fraccionamento.

Analisando o espectro da **Figura 3.13** pode perceber-se que tal como nos espectros de crude analisados anteriormente, também a nafta tem duas zonas distintas de bandas: a zona 1 dos 3000 aos 2800 cm^{-1} e a zona 2 dos 1650 aos 650 cm^{-1} .

A nafta apresenta bandas características de grupos metilo e metilo, os quais são característicos de dois tipos de compostos presentes na nafta: parafinas e nafténicos. Tal como explicado para o crude, a maior ou menos presença de cada um destes dois grupos funcionais é indicativo de vários factores.

Neste espectro pode-se observar que os grupos CH_3 têm absorvâncias muito superiores aos grupos CH_2 , o que é indicativo da presença de compostos leves de cadeia pequena, mas também da fraca presença de nafténicos. Sendo assim, pode concluir-se que a nafta ligeira do fraccionamento é essencialmente composta por parafinas de cadeia pequena e que tem uma composição em nafténicos muito inferior à composição em parafinas.

A ausência de bandas de estiramento do anel aromático (3000-3100 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}) evidência que esta amostra tem uma concentração pequena em compostos aromáticos.

Embora em baixa concentração, estes compostos aromáticos estão presentes o que é detectado pela zona de substituição dos anéis aromáticos. Nesta zona observamos três bandas entre os 870 e os 720 cm^{-1} que indicam que os anéis aromáticos presentes são dissustituídos em posição meta. Porém, a absorvância destas bandas é muito pequena, o que confirma a baixa concentração de aromáticos nesta amostra.

Assim, a nafta ligeira tem uma elevada composição em parafinas, presença de nafténicos embora muito inferior às parafinas e baixa composição em aromáticos.

A análise DHA (Análise Detalhada) por cromatografia confirma os resultados obtidos por IV. Sendo que por esta análise a nafta ligeira tem composição em parafinas de 90%, 9% de nafténicos e 1% de aromáticos.

Ainda relativamente aos resultados do DHA uma nafta ligeira é essencialmente composta por cadeias entre C4 e C6, o que novamente está de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia FTIR-ATR.

Depois de identificadas as bandas e os grupos vibracionais das naftas e de analisada ao pormenor a nafta ligeira, pretende-se comparar as três e perceber como evoluem os espectros deste a mais leve até à mais pesada. Os espectros estão apresentados na **Figura 3.14**. Para melhor análise e comparação dos espectros ampliou-se as zonas de bandas relevantes, as quais podem ser observadas na **Figura 3.15** e na **Figura 3.16**.

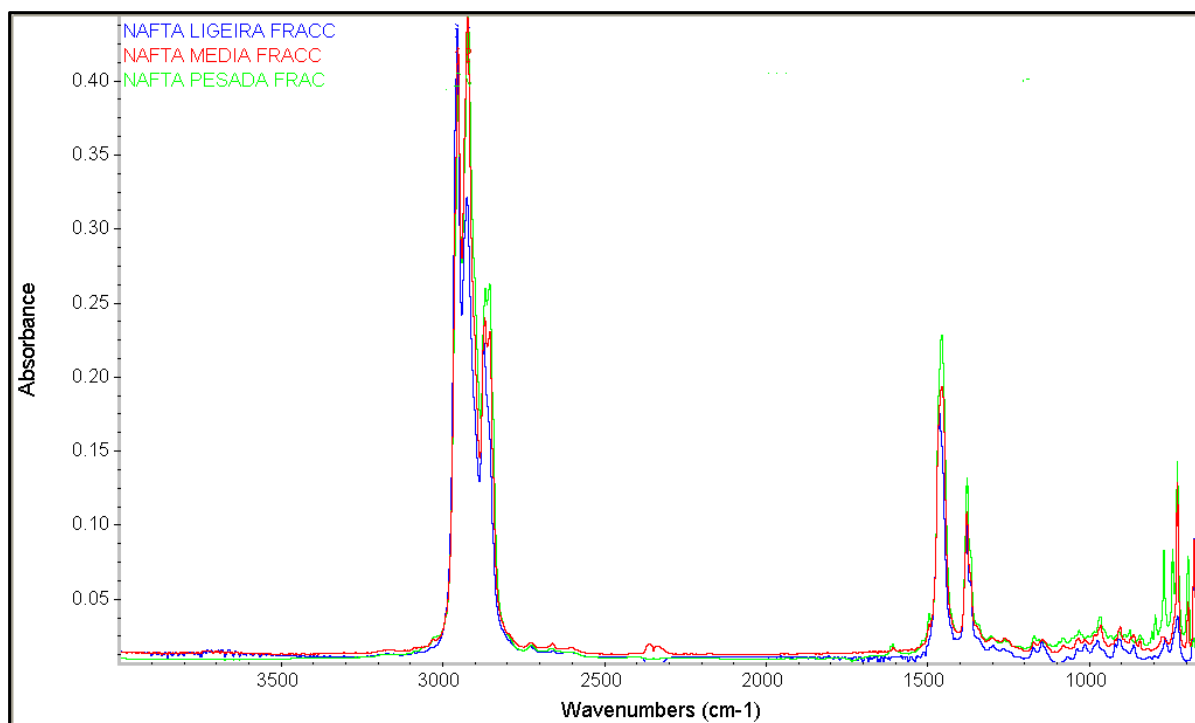


Figura 3.14: Espectros de nafta ligeira, média e pesado do fraccionamento.

Analisando o espectro da **Figura 3.14**, e as ampliações podemos perceber que as três amostras, no geral, têm as mesmas bandas e os mesmos grupos vibracionais. Isto acontece em toda a gama do espectro, excepto na zona baixa, característica pelas vibrações dos anéis aromáticos substituídos. Porém, mesmo com as mesmas bandas vibracionais é possível observar que as absorvâncias diferem e é essa análise de absorvância que é importante para distinguir as amostras.

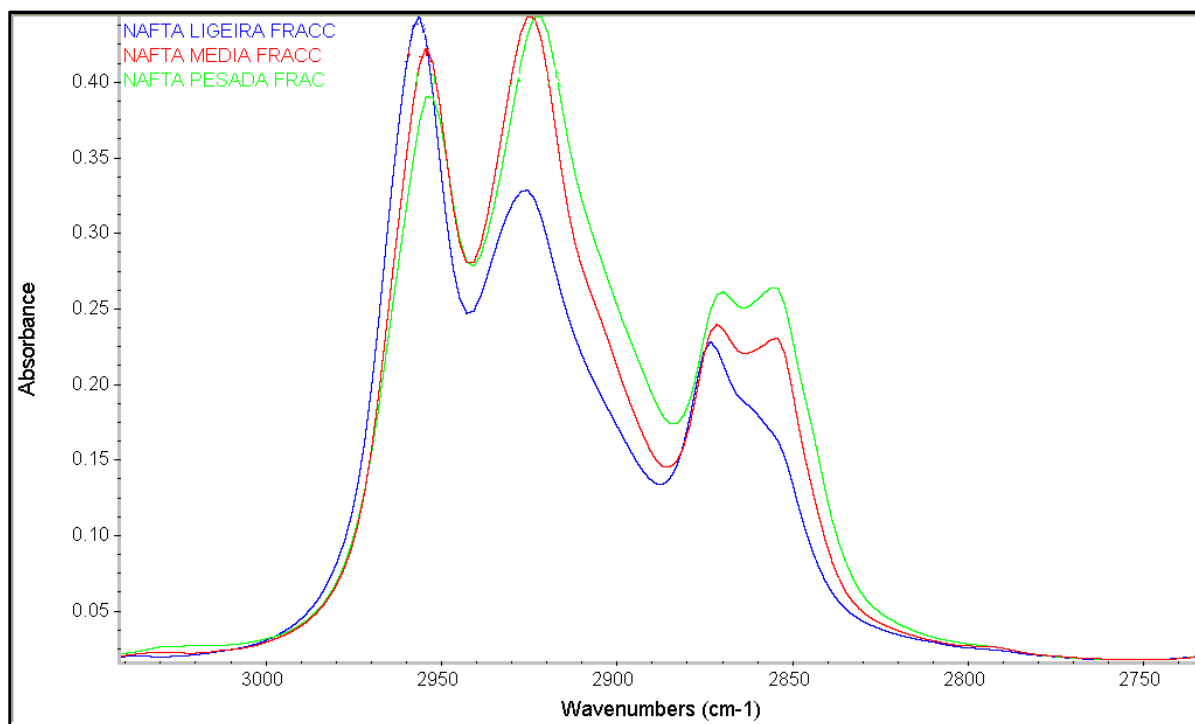


Figura 3.15: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} dos espectros da Figura 3.14.

A zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} caracterizada por vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos metilo (CH_3) e metileno (CH_2) é uma zona muito importante para a distinção destes tipos de amostras pois permite-nos perceber se estamos na presença de compostos mais leves com cadeias mais pequenas ou de compostos mais pesados com cadeias maiores, se temos um perfil com mais parafinas ou com mais nafténicos e ainda se há presença de aromáticos.

Nesta zona, a nafta ligeira tem a bandas CH_3 maiores que as CH_2 . Inversamente a nafta pesada tem as bandas CH_2 com maior absorvância que as CH_3 . Isto significa que a nafta ligeira tem uma maior composição em parafinas do que em nafténicos e que é composta por compostos mais leves, de cadeia mais pequena que a nafta pesada. Por sua vez, a nafta pesada tem maior composição em nafténicos e cadeias maiores que a nafta ligeira.

A nafta média é uma nafta intermédia que tem uma distribuição mais uniforme entre parafinas e nafténicos e tem compostos de cadeia de tamanho intermédio entre a nafta ligeira e a pesada.

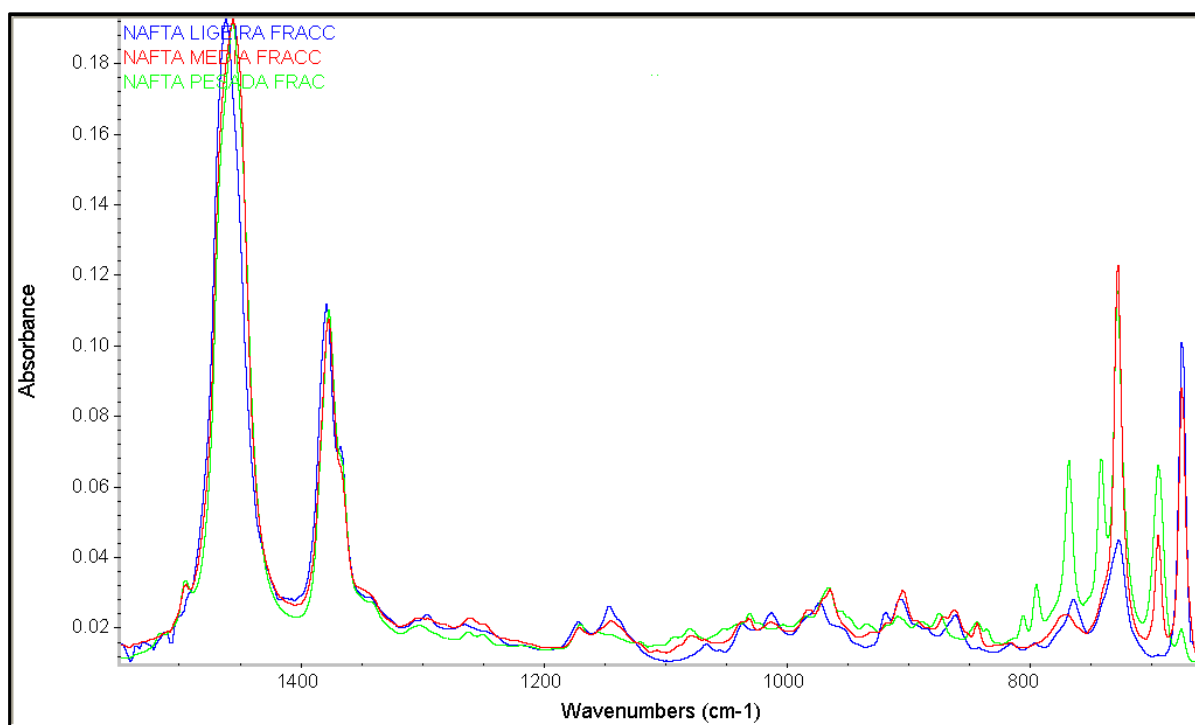


Figura 3.16: Ampliação da zona dos 1500 aos 650 cm^{-1} dos espectros da Figura 3.14.

Analisando a zona baixa do espectro podemos perceber que as amostras diferem na composição em aromáticos e no tipo de substituição do anel. A nafta ligeira é das três amostras a que tem menos composição em aromáticos e a nafta pesada é a que maior absorvância das bandas dos aromáticos e daí uma maior concentração.

Quanto ao tipo de substituição pela análise dos espectros a nafta ligeira tem aromáticos dissustituídos na posição meta, a nafta média tem aromáticos mono-sustituídos e dissustituídos na posição orto e por fim a nafta pesada tem aromáticos dissustituídos nas posições orto e meta.

A análise por cromatografia DHA confirma os resultados obtidos por FTIR-ATR. A análise da nafta pesada mostra 35% de Parafinas, 56% de Nafténicos e 8% de aromáticos. As cadeias são na sua maioria entre C6-C9. Ou seja, tal como já referido anteriormente a nafta pesada é constituída por maior número de nafténicos e aromáticos que a ligeira e tem compostos mais pesados com cadeias maiores.

Assim, a espectroscopia de infravermelho é uma técnica importante para perceber como evolui o tamanho das cadeias ao longo das diversas fracções de naftas, desde o primeiro destilado (nafta ligeira) que é a mais leve até à última fracção (nafta pesada) que é a mais pesada. Esta técnica também permite comparar a composição em parafinas, nafténicos e aromáticos das diversas naftas.

Na Refinaria de Sines são produzidas naftas noutras unidades processuais além da destilação atmosférica e é expedida para indústrias como a dos polímeros a nafta química. Para este estudo pensou-se ser relevante analisar todas as naftas produzidas no complexo fabril, comparando as bandas e os respectivos grupos funcionais. Para tal foram analisadas além das três naftas já descritas anteriormente mais cinco amostras de naftas: Nafta Pesada Tratada do Platforming, Nafta Pesada do HC, Nafta Visbreaker, Nafta Química e Nafta Ligeira HC. Os espectros obtidos podem ser consultados na **Figura 3.17** e as ampliações na **Figura 3.18** e na **Figura 3.19**.

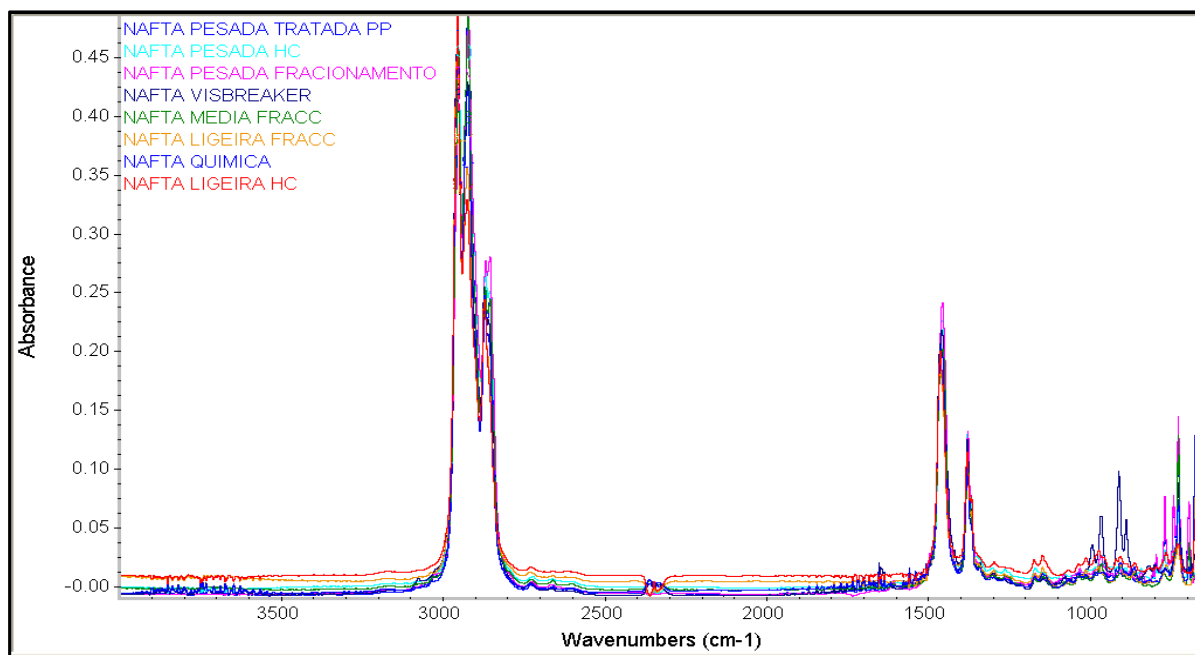


Figura 3.17: Espectro de Infravermelho de todas as naftas da Refinaria de Sines.

Pela análise da **Figura 3.17** podemos perceber que os espectros têm os mesmos tipos de bandas nos mesmos comprimentos de onda, o que varia é a absorvância de cada banda.

Analisando a zona dos **3000-2800 cm⁻¹**, e de acordo com as conclusões dos estudos anteriores, a Nafta Pesada do Fraccionamento é a amostra mais pesada e a Nafta Ligeira do HC é amostra mais leve de todas as analisadas.

Pode perceber-se ainda por esta zona que a Nafta Química (produto final), a qual resulta da mistura de várias naftas, tem um espectro com bandas de absorvância intermédia entre as várias naftas, sendo porém mais parecida com uma nafta ligeira do que com uma pesada. A nafta de visbreaker é muito parecida com a nafta média do fraccionamento.

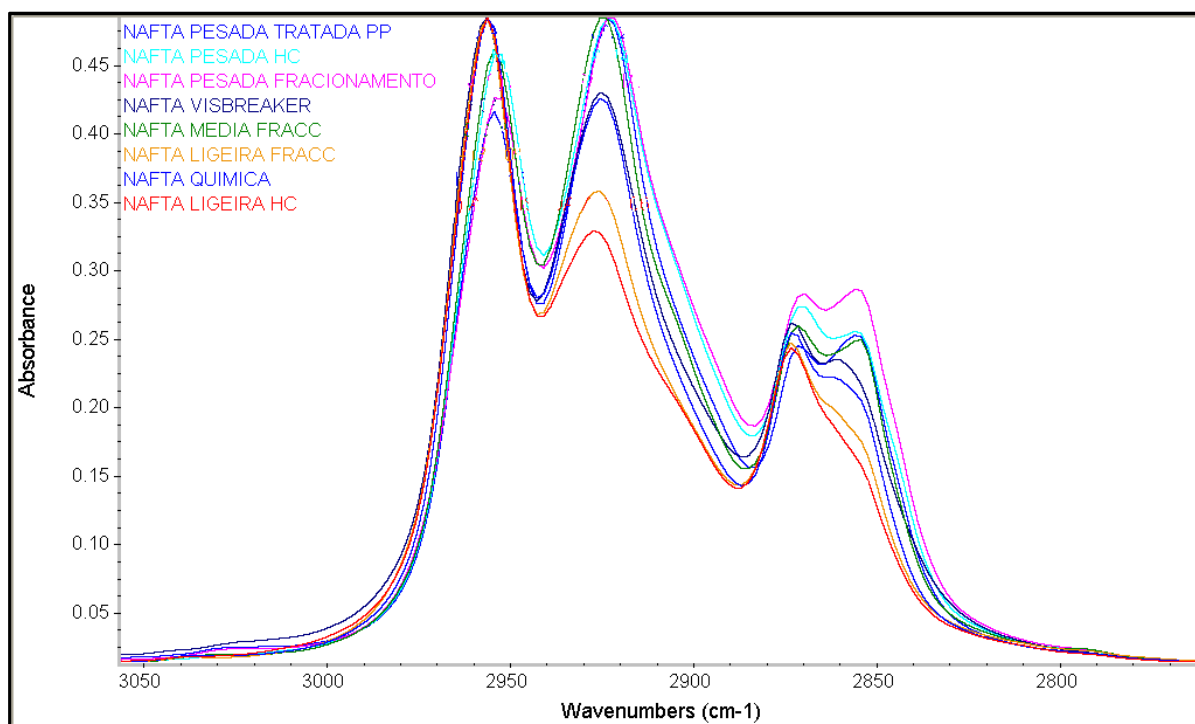


Figura 3.18: Ampliação da zona de 3000 aos 2800 cm^{-1} da Figura 3.18.

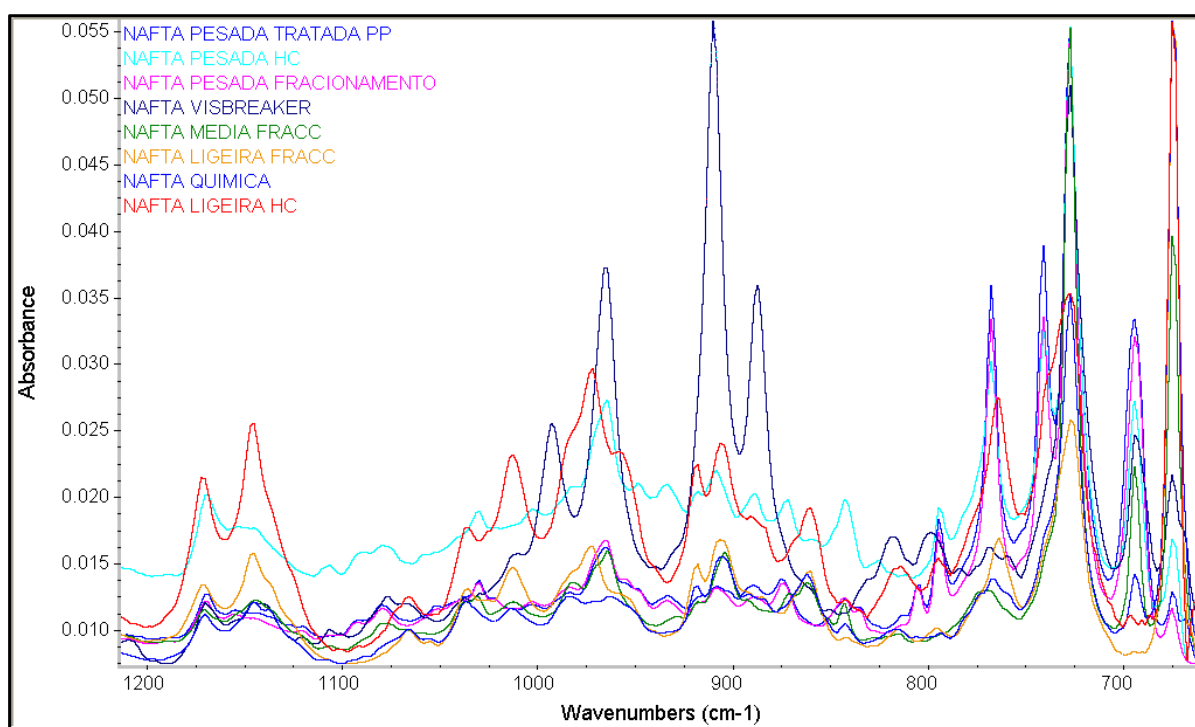


Figura 3.19: Ampliação da zona de 1200 aos 650 cm^{-1} da Figura 3.18.

Na zona dos **1200-650 cm⁻¹** há muitas diferenças entre as amostras, sendo complicado identificar bandas características de apenas uma amostra. Esta é a zona do espectro conhecida como “*Finger print*” por isso mesmo. Muitas das amostras têm as mesmas bandas, mas absorvâncias diferentes.

Uma diferença de salientar é as bandas dos 875-1000 cm⁻¹ na nafta de visbreaker. Estas bandas são características de vibrações fora do plano C-H de olefinas, as quais têm uma absorvância superior às das restantes amostras pois este tipo de compostos aparecem com frequência em operações de cracking térmico como é o caso do visbreaker.

Em suma, a espectroscopia de infravermelho permite distinguir as naftas mais pesadas das mais leves, ou seja quais têm cadeias maiores ou menores.

Tal como seria espectável, as naftas ligeiras são as mais leves e têm as bandas dos grupos metileno maiores que as dos grupos metilo. Inversamente as naftas pesadas são as com compostos de cadeia maior e têm as bandas dos grupos metileno com maior absorvância que as dos grupos metilo.

Como a zona baixa do espectro é característica de cada nafta, seria útil a criação de uma biblioteca de naftas como descrito em **Materiais e Métodos (2.33 Biblioteca de Espectros)**. Esta biblioteca permite-nos no caso de termos uma nafta desconhecida perceber qual das naftas produzidas na refinaria é mais parecida em termos de espectroscopia de infravermelho.

Análise do mesmo tipo de nafta produzida em unidades fabris diferentes

No intuito de perceber se as naftas de diferentes unidades são semelhantes em espectroscopia de IV ou existem bandas que podem distinguir a unidade onde é produzida a nafta comparou-se os seguintes espectros:

1. Comparação da nafta ligeira de duas unidades: Fraccionamento e HC
2. Comparação da nafta pesada de três unidades: Fraccionamento, HC e Platforming

Os espectros deste estudo estão no **Anexo 4 (4.2 Nafta)**.

Neste estudo conclui-se que a nafta ligeira das duas unidades é semelhante por espectroscopia de IV, não sendo possível distingui-las por esta técnica.

Quando às naftas pesadas conclui-se que as três têm as mesmas bandas. O que difere é apenas a absorvância destas. Por esta técnica pode-se concluir que a nafta pesada do HC é a menos pesada das três e ainda que a nafta pesada do fraccionamento é a que tem mais quantidades de aromáticos. Porém, não é possível por esta técnica identificar uma banda que seja única de uma das três e nos possa indicar a origem da nafta.

Em suma, a espectroscopia de infravermelho não é uma técnica adequada para distinguir o tipo de nafta de diferentes unidades, pois estas apresentam espectros semelhantes.

Análise de espectros de naftas para diferentes programas de fabrico

Com o intuito de perceber se as naftas produzidas em alturas diferentes para diferentes programas de fabrico são semelhantes em termos de IV, analisou-se várias amostras de naftas da mesma origem para diferentes programas de fabrico.

Os espectros utilizados para esta análise podem ser consultados no **Anexo 4 (4.2 Nafta)**. Pela análise dos espectros conclui-se que as bandas dos espectros são semelhantes para os diferentes programas de fabrico, por vezes há apenas uma pequena diferença na absorvância das bandas, mas esta não é significativa.

3.3.3.3 Gasolina

Na refinaria produz-se gasolina em diversas unidades processuais. Desde a gasolina destilada na primeira etapa da refinação da coluna da destilação atmosférica, até à gasolina ligeira e pesada de cracking passando pela gasolina platformada. O objectivo deste estudo é identificar os principais grupos funcionais das gasolinas produzidas e compará-las em termos de espectroscopia de infravermelho.

Gasolina Platformada

Para melhor compreender quais os compostos da gasolina platformada e que vibrações são detectadas por espectroscopia de infravermelho analisou-se uma amostra de gasolina platformada e identificou-se as vibrações das bandas apresentadas. O espectro analisado pode ser observado na **Figura 3.20**.

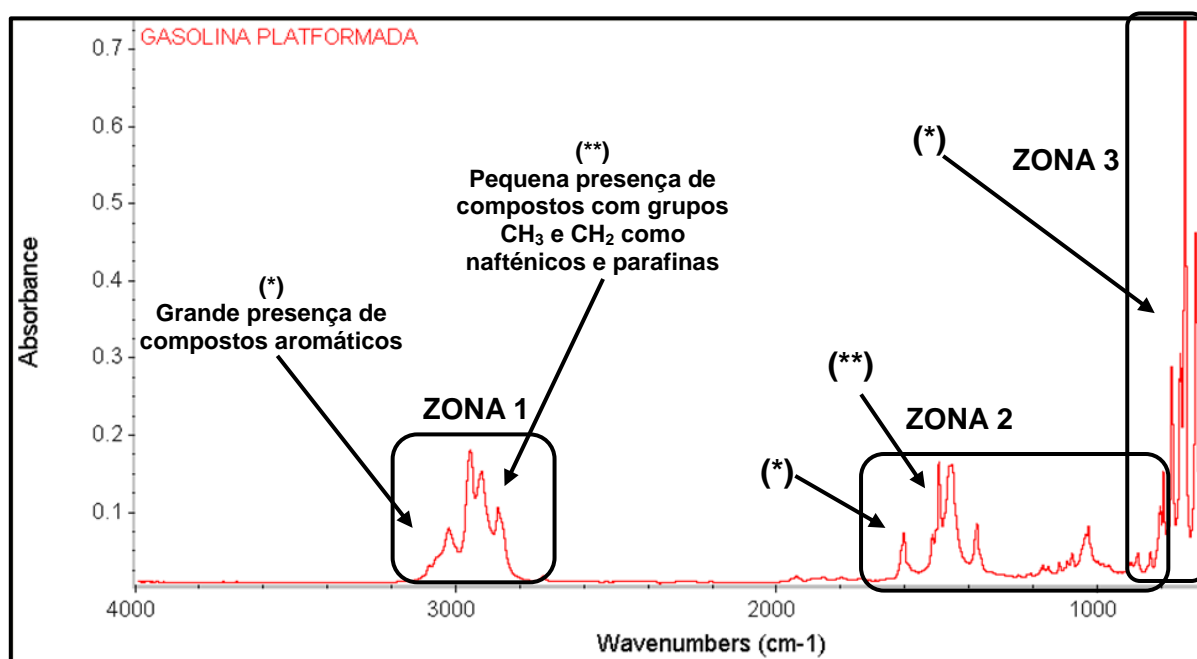


Figura 3.20: Espectro de infravermelho de uma gasolina platformada.

Pela análise do espectro podemos perceber que existem duas zonas distintas. As zonas 1 e 2 caracterizadas por uma forte presença de compostos aromáticos e uma fraca presença de compostos como naftênicos e parafinas. E a zona 3 que é caracterizada pela presença de compostos aromáticos substituídos.

As três zonas estão ampliadas nas **Figuras 21, 22 e 23** e nestas está esquematizado para cada banda o comprimento de onda e o grupo vibracional característico.

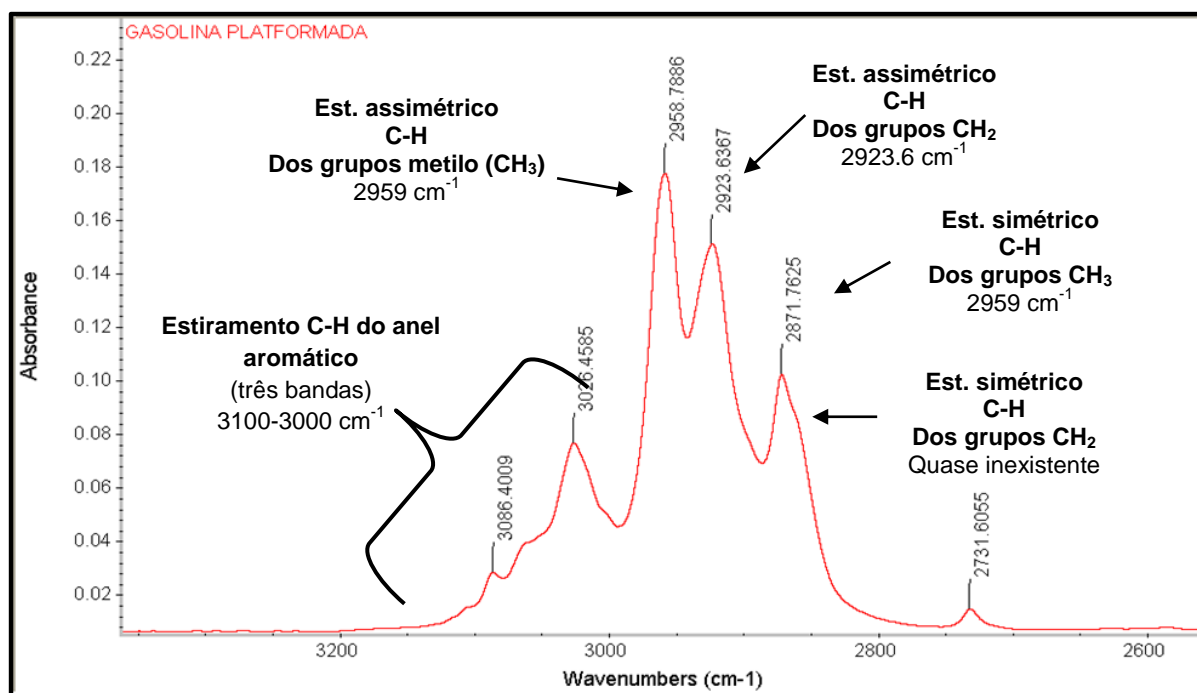


Figura 3.21: Ampliação da zona de 3200 a 2600 cm⁻¹ do espectro da gasolina platformada.

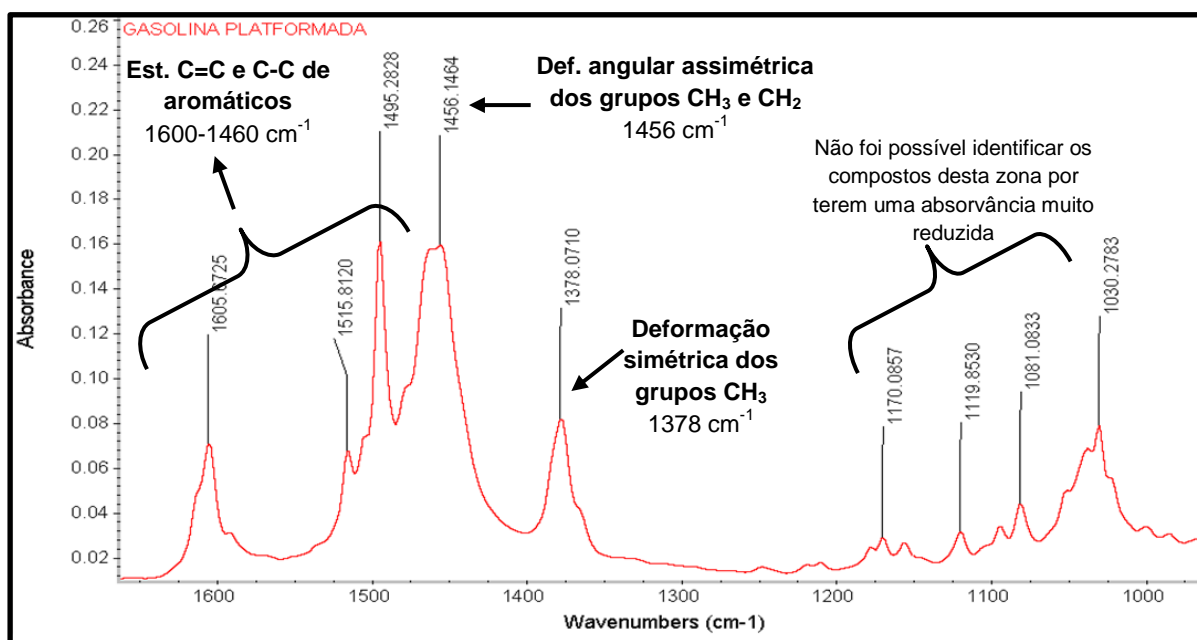


Figura 3.22: Ampliação da zona de 1650 a 1000 cm⁻¹ do espectro da gasolina platformada.

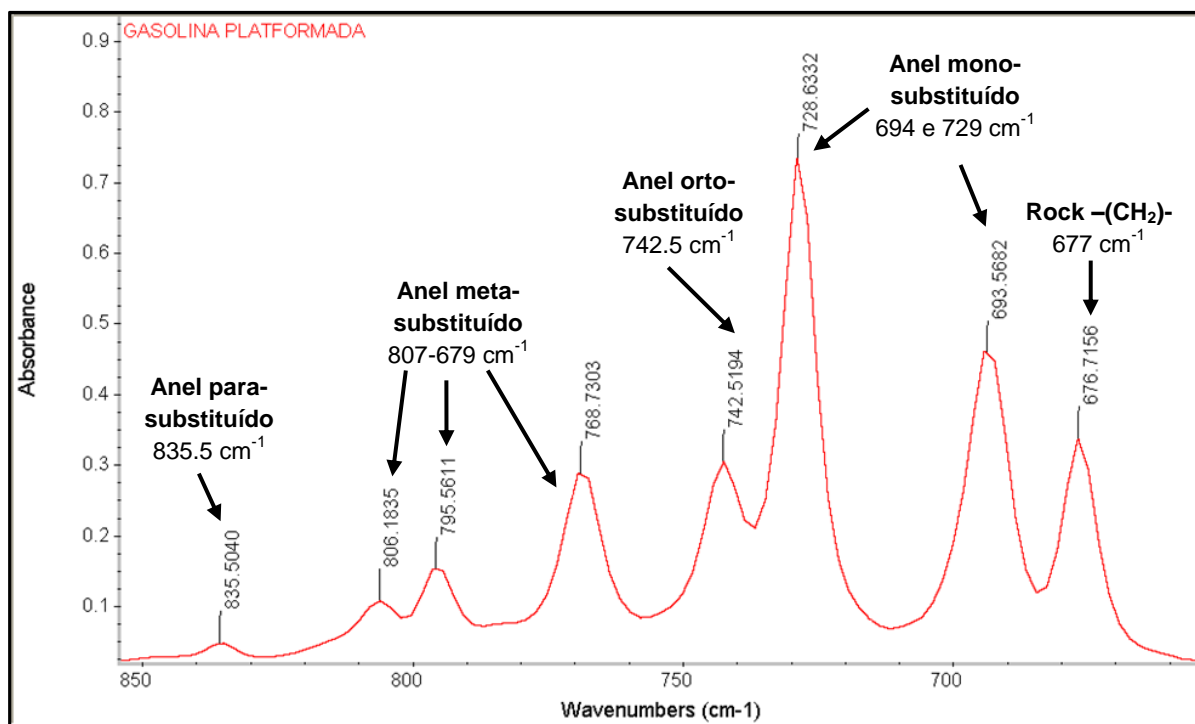


Figura 3.23: Ampliação da zona de 850 a 6950 cm^{-1} do espectro da gasolina platformada – zona de deformação fora do plano C-H do anel aromático.

Pela análise das ampliações podemos concluir que a gasolina platformada é composta essencialmente por compostos aromáticos e parafinas.

Compostos aromáticos: A presença destes compostos é detectada por três bandas de **estiramento C-H do anel aromático** entre os **3100-3000 cm^{-1}** , por bandas de tamanho variável de estiramento C=C e C-C do anel aromático, respectivamente nos **1600, 1515-1450 cm^{-1}** e ainda pela deformação fora do plano das ligações C-H do anel aromático entre os **870-690 cm^{-1}** . Estas últimas bandas são características da substituição do anel e pode-se concluir pela análise das bandas que nesta amostra de gasolina platformada há quatro tipos de substituição mono, para, meta e orto. Como se pode observar há uma grande presença destas bandas por isso podemos concluir que a gasolina platformada é maioritariamente composta por aromáticos.

Parafinas: A presença deste tipo de compostos é detectada pela presença de bandas de estiramento assimétrico e simétrico dos seus grupos característicos CH_2 e CH_3 . Estes podem ser identificados pelas bandas nos 1380, 2870, 2925 e 2960 cm^{-1} . Estas bandas são fracas o que indica que esta gasolina tem estes compostos numa percentagem muito mais pequena que os aromáticos.

Observando ainda a **Zona 1**, pode concluir-se que as bandas dos grupos CH_3 são muito superiores às dos grupos CH_2 (a banda de estiramento simétrico de CH_2 é quase inexistente). Este permite-nos concluir que os compostos em maior concentração nesta gasolina são compostos com baixo número de carbonos, ou seja de cadeia pequena e que a composição em nafténicos é praticamente inexistente.

Zona por identificar: A zona entre os 1170 e os 1030 cm^{-1} é uma zona em termos de literatura característica das ligações simples de compostos oxigenados. Porém não foi possível atribuir neste caso estas bandas a esse tipo de compostos. Esta é uma zona do espectro da gasolina platformada que necessita de maior estudo. A gasolina platformada pode ter na sua composição compostos oxigenados como o MTBE, porém quando estes estão presentes é apenas na ordem dos ppm e a espectroscopia FTIR não consegue analisar componentes em tão pequena concentração, daí estas bandas não puderem ser directamente atribuídas do MTBE. Assim, seria importante para estudo futuros analisar com pormenor e exactidão estas bandas de modo a tentar perceber a que grupos vibracionais correspondem.

A análise por cromatografia PIONA é uma forma de confirmar os resultados e conclusões retiradas da análise FTIR. Os resultados desta análise da amostra referida estão na **Tabela 3.5**.

Tabela 3.5: Análise PIONA da amostra de gasolina platformada.

Data amostragem	Olefinas	Parafinas	Aromáticos
26-06-2013	0.8 %	20.6 %	78.0 %

Esta análise está de acordo com os resultados obtidos por FTIR. A gasolina platformada é essencialmente constituída por compostos aromáticos, tendo também uma percentagem considerável em parafinas, embora muito inferior aos aromáticos.

Produção de gasolina platformada para diferentes programas de fabrico

O Platforming nem sempre está configurado para funcionar da mesma forma. Isto porque a gasolina platformada pode ser utilizada como carga à FAR (Fábrica de Aromáticos da Refinaria de Matosinhos). Quando existe esta necessidade, o Platforming é programado para produzir uma gasolina platformada com uma grande percentagem de benzeno.

O objectivo deste estudo é perceber se para um programa de fabrico dito normal e para quando o programa de fabrico para FAR a gasolina platformada é semelhante em termos de IV. E se será possível perceber a diferença de concentração benzeno nas amostras.

Os espectros das duas amostras para programas de fabrico diferentes estão apresentados na **Figura 3.24**. Para melhor análise dos espectros pode analisar-se as ampliações na **Figura 3.25** e na **Figura 3.26**.

Analisando os espectros na íntegra (**Figura 3.24**) podemos ver que são muito semelhantes, assim será espectável que ambas as amostras tenham uma composição em parafinas e aromáticos muito próxima.

Nas ampliações verifica-se que as bandas de aromáticos são superiores na gasolina platformada normal e que as bandas referentes às parafinas são iguais ou um pouco superiores na gasolina platformada para FAR.

Assim, por espectroscopia de infravermelho conclui-se que a gasolina platformada normal tem maior teor em aromáticos que a gasolina platformada para FAR. Inversamente a gasolina platformada para FAR tem um teor um pouco maior em parafinas que a normal.

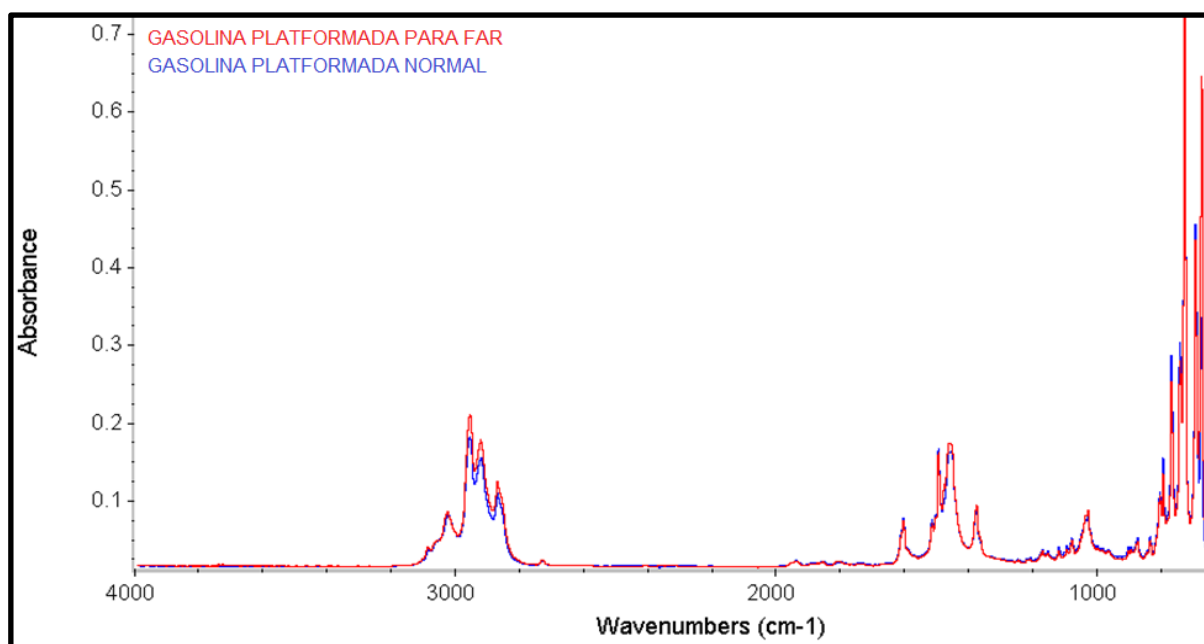


Figura 3.24: Espectro de infravermelho de gasolinas platformada para diferentes programas de fabrico.

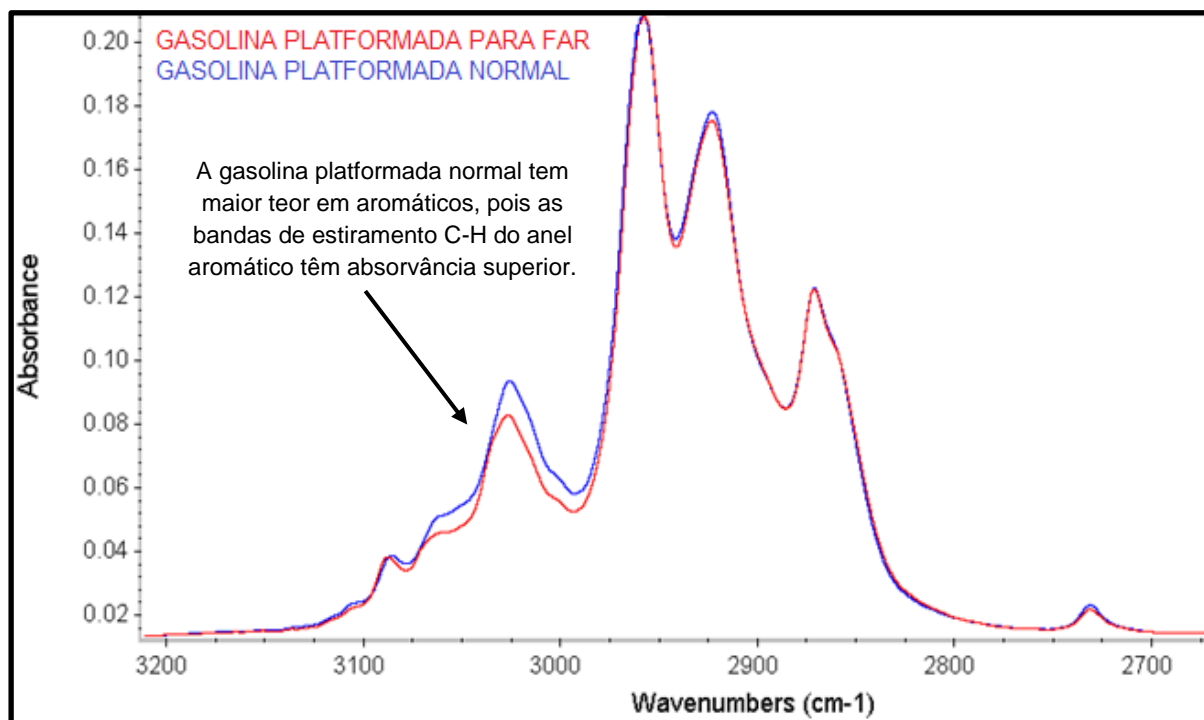


Figura 3.25: Ampliação da zona dos 3200 aos 2700 da Figura 3.24.

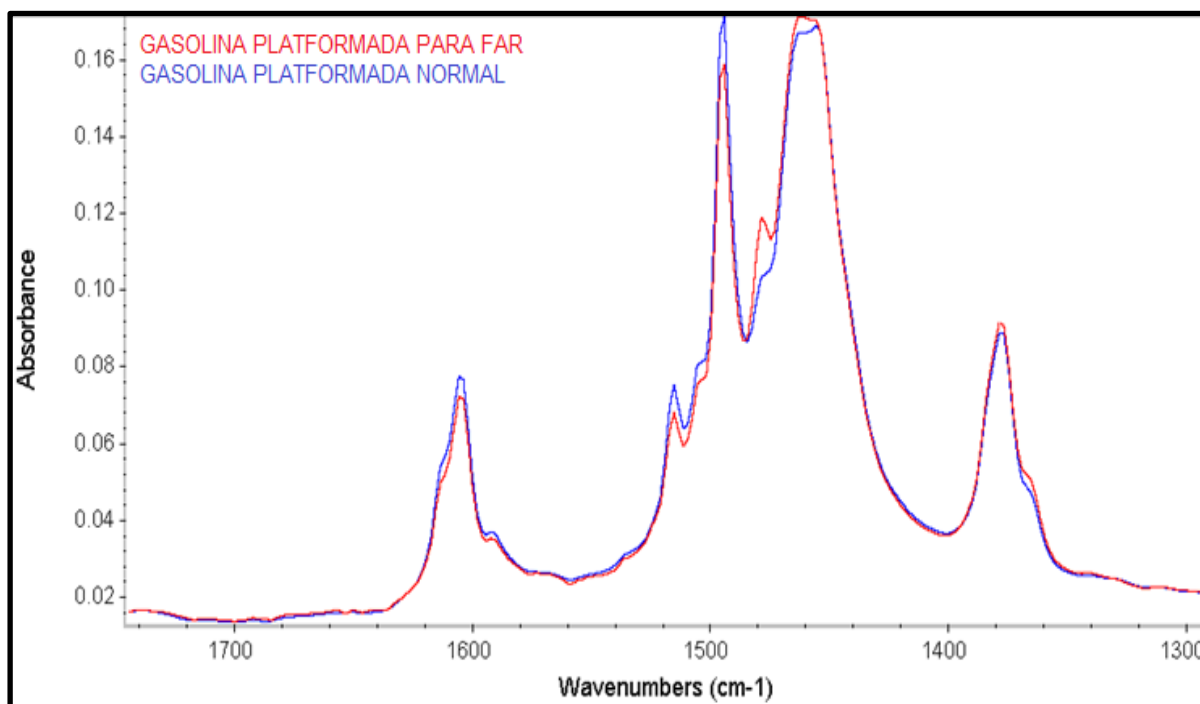


Figura 3.26: Ampliação da zona dos 1700 aos 1300 da Figura 3.24.

No sentido de confirmar os resultados obtidos por espectroscopia FTIR-ATR realizou-se análise por cromatografia PIONA das duas amostras e obteve-se os seguintes resultados:

Tabela 3.6: Resultados da análise PIONA das duas amostras de gasolina platformada.

Amostra	Benzeno %(v/v)	Olefinas	Parafinas	Aromáticos
FAR	6.79	1.1 %	23.6 %	73.6 %
Normal	3.21	0.8 %	20.6 %	78.0 %

Pela análise PIONA da amostra pode concluir-se que o plano de fabrico para produzir gasolina platformada para FAR com maior percentagem de benzeno deu origem a uma gasolina que globalmente tem menor percentagem de aromáticos (73.6%) do que a do plano de fabrico dito normal (78%), o que vai de encontro aos resultados obtidos por FTIR-ATR.

Em suma, a análise FTIR-ATR de gasolina platformada permite Identificar a presença de compostos aromáticos e parafinas.

Nesta análise uma das limitações é que temos uma análise apenas qualitativa de comparação de duas amostras, não sendo possível quantificar as quantidades dos componentes de uma amostra.

Por outro lado, também não é possível comparar amostras com percentagens diferentes de benzeno como seria desejado. Isto acontece pois as vibrações detectáveis por IV são vibrações de grupos C-H, C=C e C-C de aromáticos, as quais incluem não só o benzeno, mas também outros compostos

aromático. Não existem nenhuma banda específica detectada na gama do ATR para o benzeno e por isso mesmo, a espectroscopia de infravermelho não nos permite determinar o teor de benzeno na amostra.

Gasolina de Cracking

Outro dos processos de produção de gasolina é o cracking catalítico. Por este processo produz-se gasolina de cracking ligeira (LCN) e gasolina de cracking pesada (HCN). O objectivo deste estudo é semelhante aos anteriores, perceber quais os grupos vibracionais da gasolina de cracking são detectados por espectroscopia FTIR-ATR.

Na **Figura 3.27** está representado o espectro IV de uma gasolina de cracking pesada.

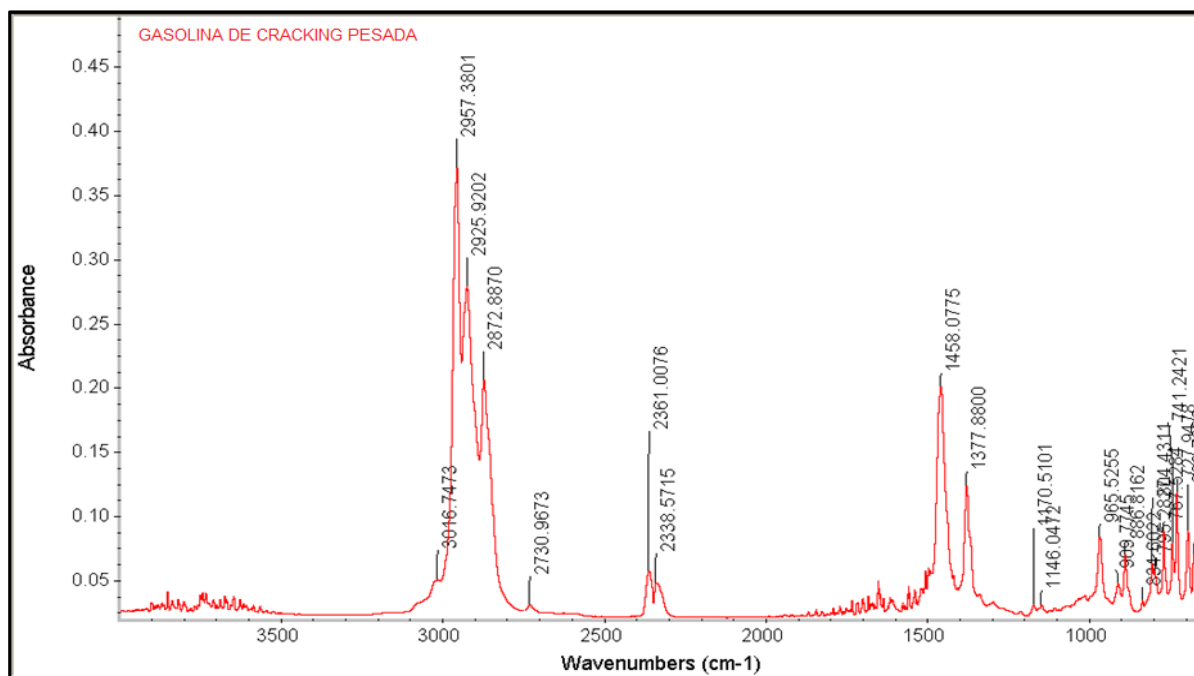


Figura 3.27: Espectro de infravermelho de uma gasolina de cracking pesada.

Neste espectro é bem visível o fenómeno da falta da estabilização da purga no espectro obtido. Como podemos observar na gama dos 2338-2361 cm⁻¹ temos a presença de duas bandas demasiado grandes que são características do estiramento C-O da molécula de dióxido de carbono. Além disso observa-se também uma zona de ruído entre os 4000 e os 3500 cm⁻¹ e os 2000 e os 1500 cm⁻¹ que revela a presença de vapor de água no sistema.

Estas bandas foram identificadas e não pertencem a hidrocarbonetos, falta agora identificar as bandas das zonas principais entre os 3100 e 2800 cm⁻¹ e dos 1600 aos 650 cm⁻¹ as quais estão ampliadas e podem ser observadas na **Figura 3.28** e na **Figura 3.29**.

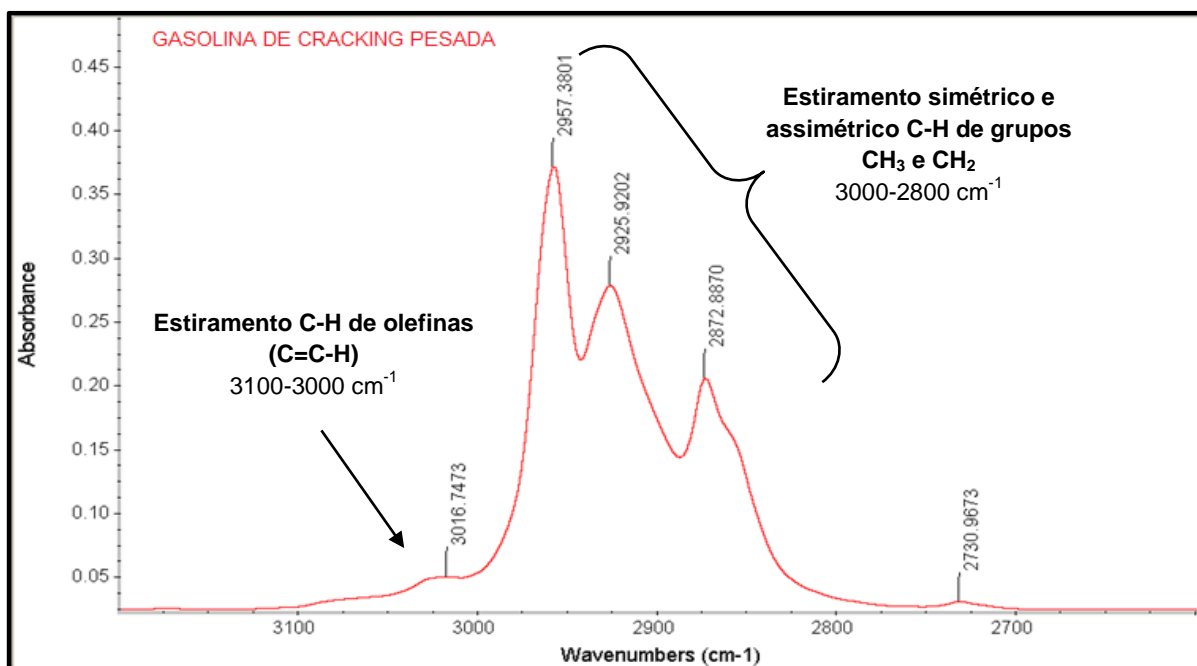


Figura 3.28: Ampliação da zona dos 3100 aos 2700 cm^{-1} da Figura 3.27.

Na zona dos 3100 aos 2700 cm^{-1} temos bandas de dois grupos distintos de compostos. A banda dos 3100 aos 3000 cm^{-1} é característica do estiramento C-H dos grupos C=C-H das olefinas. Estes compostos são comuns em unidades de cracking catalítico e por isso estão presentes na gasolina de cracking. Na zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} temos bandas características de compostos como as parafinas, as quais a sua absorvância permite-nos concluir que estamos na presença de compostos leves, de cadeia pequena.

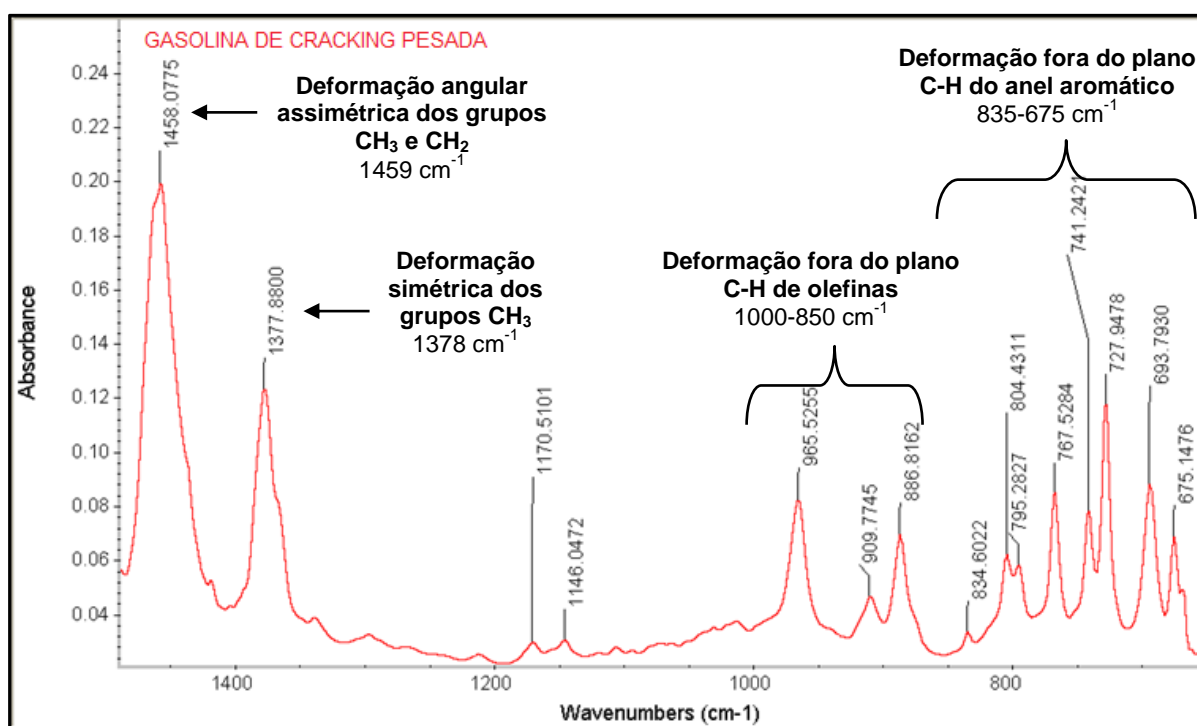


Figura 3.29: Ampliação da zona dos 1450 aos 650 cm^{-1} da Figura 3.27.

Na zona dos 1450 aos 650 cm^{-1} observa-se a confirmação da presença de parafinas pelas bandas de deformação dos seus grupos característicos (metilo e metileno). Mas também a presença de compostos aromáticos e olefinas pelas bandas de deformação fora do plano das ligações C-H.

Assim, podemos concluir que as gasolinas de cracking são constituídas principalmente por três grupos de compostos: parafinas, olefinas e aromáticos.

Para análise do espectro da gasolina ligeira de cracking (LCN) consultar o **Anexo 4 (4.3 Gasolina)**.

Foi ainda realizado um estudo comparativo das duas gasolinas de cracking, o qual os espectros podem ser consultados no mesmo anexo. Deste estudo concluiu-se que as gasolinas são muito semelhantes por espectroscopia FTIR-ATR, havendo apenas alguma alteração na absorvância medida das bandas. Estas alterações estão relacionadas com o facto de a gasolina de cracking ligeira, tal como o nome indica, tem compostos um pouco mais leves e por isso ter as bandas dos grupos terminais CH_3 maiores e as dos grupos intermédios CH_2 com absorvância menor que a gasolina de cracking pesada. Além disso, pode observar-se também que a LCN é uma gasolina com um teor um pouco mais elevado em olefinas e mais baixo em aromáticos do que a HCN.

Comparação de gasolinas

Além das gasolinas referidas anteriormente produzidas no platforming e no FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) também se produz gasolina SR que é uma das fracções da coluna de destilação atmosférica. Todas estas vão servir como componentes para gasolinas vendidas para os mais diversos locais do mundo. No sentido de poder perceber a diferença entre as diversas gasolinas, desde produtos intermédios até a produtos acabados foram analisadas várias amostras: LCN, HCN, gasolina SR, gasolina platformada, gasolina ligeira tratada, gasolina componente e gasolina eurosuper. A gasolina ligeira tratada é uma gasolina que passou por um processo de dessulfuração para retirar os compostos de enxofre. A gasolina componente é já uma mistura de várias gasolinas que está armazenada em tanque para ser utilizada para composição de produto final. E a gasolina eurosuper é uma das gasolinas vendida pela refinaria, já aditivada e pronta para ser expedida.

As sete gasolinas foram analisadas por espectroscopia FTIR-ATR e os espectros para análise estão apresentados na **Figura 3.30**.

Pela análise dos espectros pode-se perceber que em todas as zonas existem muitas diferenças entre eles. De modo a melhor distinguir os espectros e os grupos vibracionais em cada zona fizeram-se três ampliações, as quais podem ser consultadas nas **Figuras 3.31, 3.32 e 3.33**.

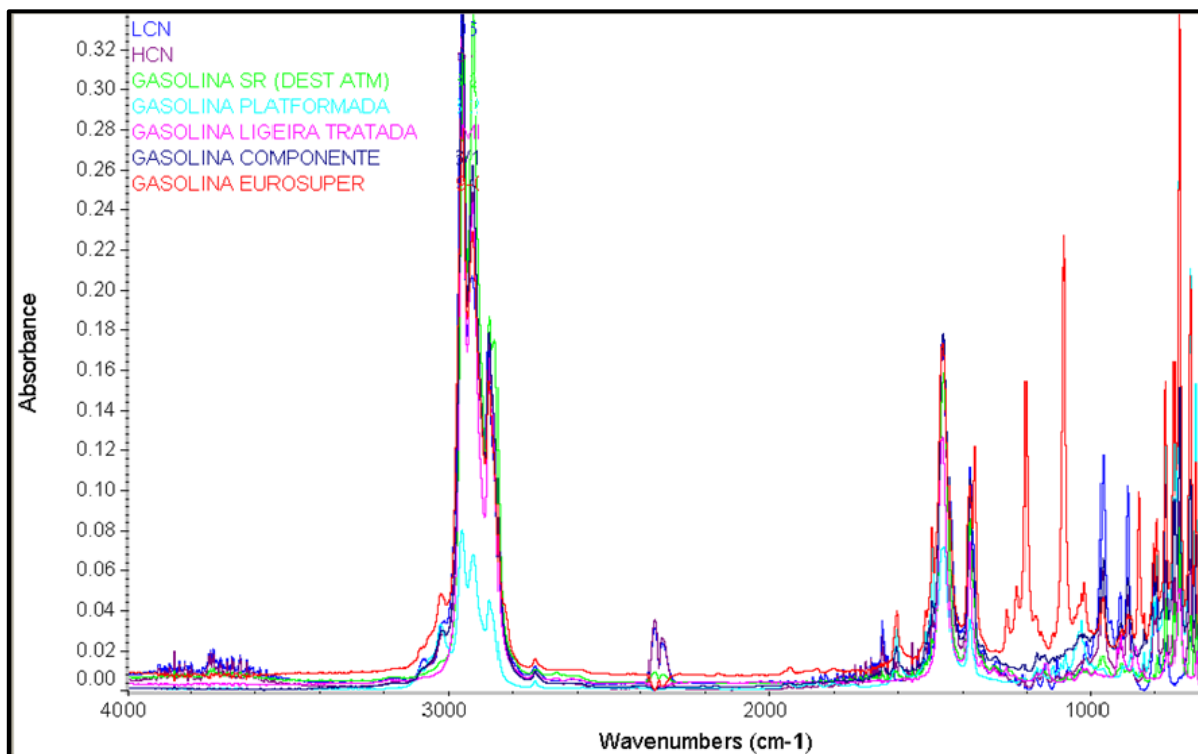


Figura 3.30: Espectro de diversas gasolinas produzidas no complexo industrial.

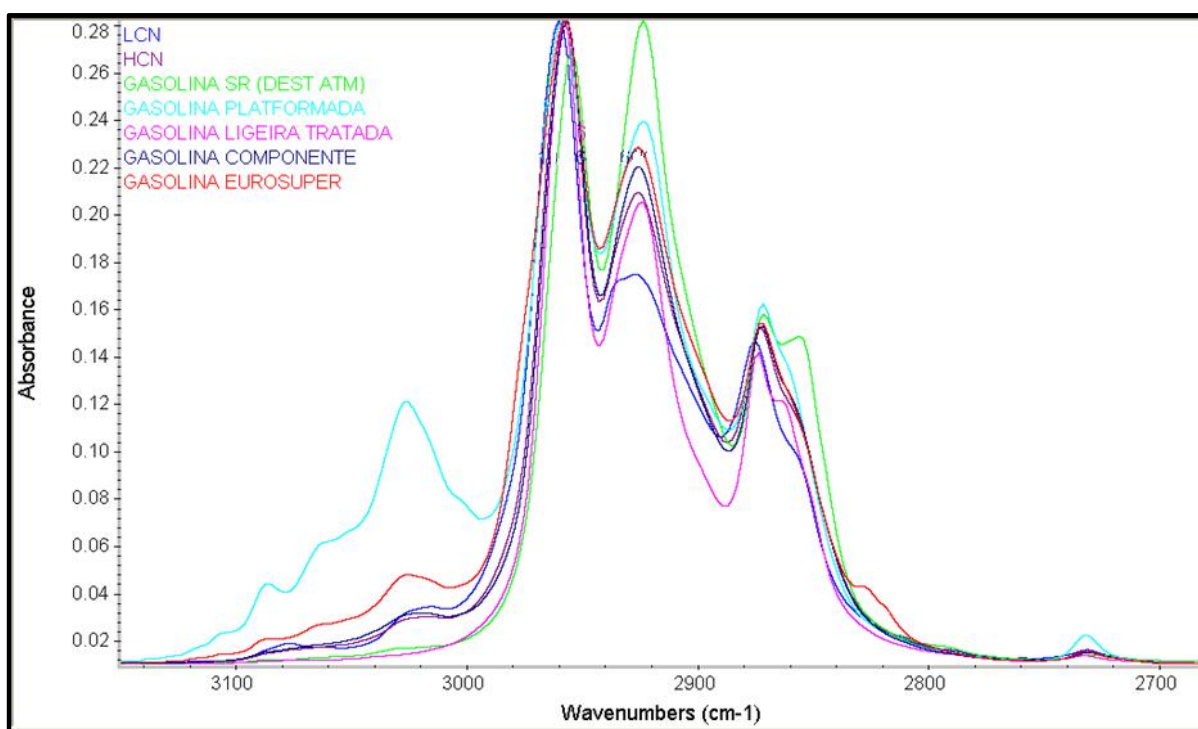


Figura 3.31: Ampliação da zona dos 3100 aos 2700 cm^{-1} da Figura 3.30.

Pela análise da **Figura 3.31** podemos distinguir duas zonas a comparar. A primeira zona entre os **3100 e os 3000 cm^{-1}** que é caracterizada por vibrações de estiramento C-H do anel aromático e de grupos C=C-H de olefinas. As vibrações destes dois grupos funcionais aparecem na mesma gama do espectro. É possível distingui-las pois no caso dos compostos aromáticos (como é o caso da gasolina platformada) temos uma banda tripla, enquanto que nas olefinas (presentes na LCN e HCN) temos uma banda dupla.

De salientar que as olefinas são hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada insaturados que não ocorrem naturalmente no petróleo bruto, não sendo por isso não observadas as bandas desses compostos nas gasolinas obtidas por destilação.

A gasolina eurosuper sendo uma mistura de diversas gasolinas apresenta absorvância nesta zona de aromáticos e também de olefinas.

A segunda zona entre os **3000 e os 2800 cm^{-1}** é caracterizada pelas vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos metilo e metileno, grupos característicos das parafinas. Pela análise desta zona podemos concluir que as gasolinas da destilação atmosférica têm maior composição em parafinas, pois a absorvância destas bandas é superior. Por esta zona é também possível concluir que todas as amostras são de compostos leves, pois a absorvância dos grupos metilo são muito superiores às dos grupos metileno, o que é característico de compostos de cadeia pequena.

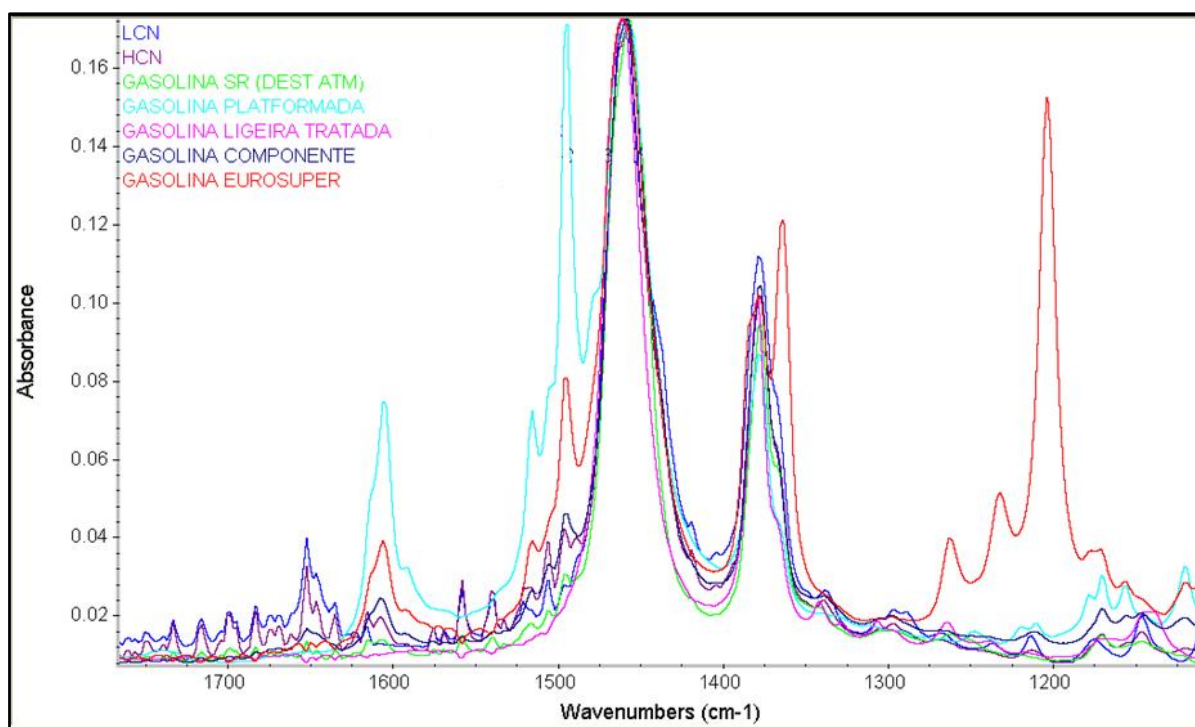


Figura 3.32: Ampliação da zona dos 1750 aos 1100 cm^{-1} da Figura 3.30.

A zona dos 1750 aos 1100 cm^{-1} ampliada na **Figura 3.32** é caracterizada por vários tipos de vibrações. As olefinas já identificadas como grupos funcionais das gasolinas de cracking apresentam bandas de estiramento C=C e C-C na zona dos 1650 cm^{-1} . As restantes amostra não têm banda nesta gama do espectro por não terem na sua composição este tipo de compostos. Os compostos aromáticos são identificados nesta zona pelas bandas de estiramento C=C e C-C na zona dos 1600 aos 1500 cm^{-1} . A gasolina platformada por ser a com maior teor em aromáticos é a que tem as absorvâncias maiores destas bandas. A gasolina eurosuper sendo uma mistura de várias tem bandas de absorvância intermédia nesta zona.

A gasolina eurosuper é uma gasolina já aditivada. Um dos aditivos utilizados para estas gasolinas é o MTBE (éter metil-ter-butilico) daí as bandas de estiramento de grupos C-O de éteres na zona dos 1270-1150 cm^{-1} .

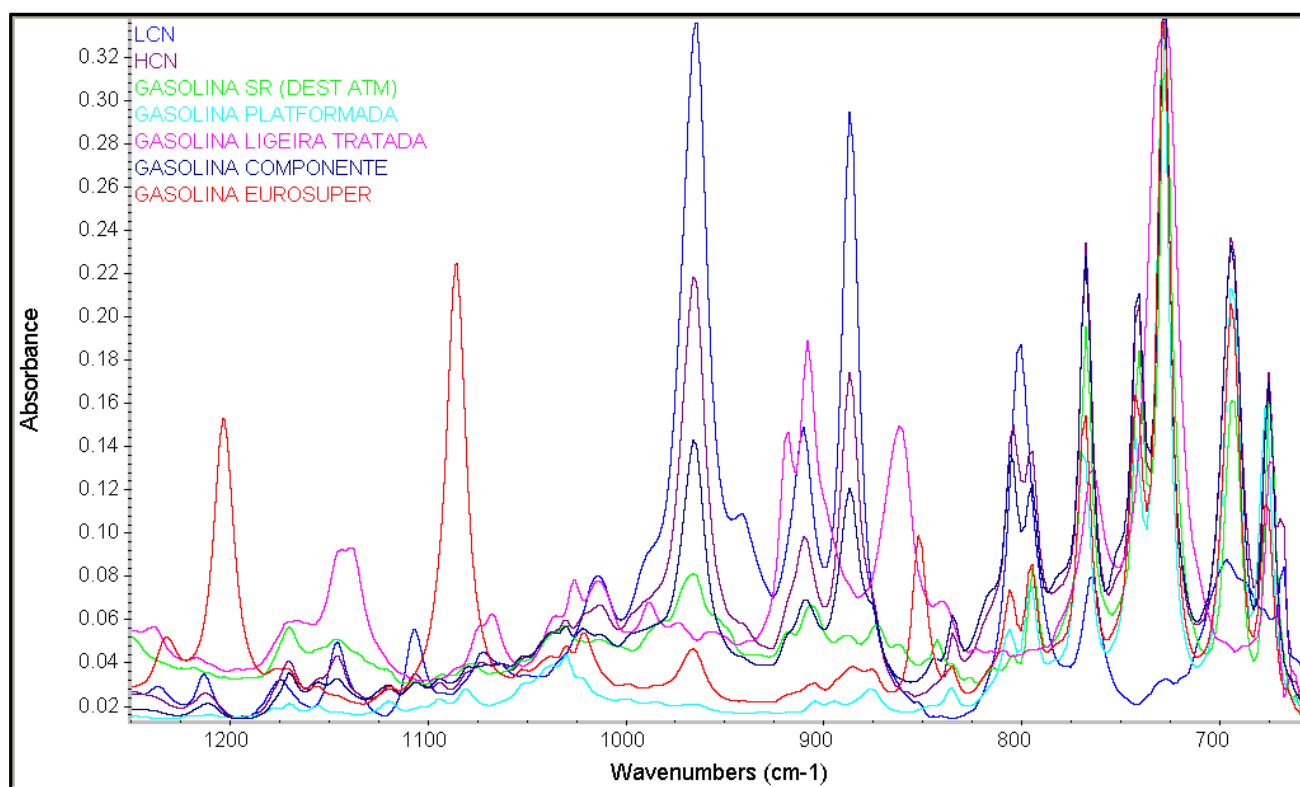


Figura 3.33: Ampliação da zona dos 1200 aos 650 cm^{-1} da Figura 3.30.

Pelos motivos explicados anteriormente, a gasolina eurosuper apresenta duas bandas (1200 e 1080 cm^{-1}) de estiramento assimétrico de grupos R-O-R de éteres.

Na **Figura 3.33** a zona entre os 1000 e os 650 cm^{-1} é uma zona muito complexa com diversas bandas, difíceis de comparar. Dividindo estas bandas em dois grandes grupos temos dos 1000 aos 870 cm^{-1} a zona caracterizada por deformações fora do plano das ligações C-H de olefinas presentes em maior absorvância nas gasolinas de cracking (LCN e HCN) e dos 870 aos 650 cm^{-1} a zona de deformação fora do plano C-H do anel aromático. Esta última zona é caracterizada pela substituição

dos anéis aromáticos. Todas as amostras de gasolina analisadas têm compostos aromáticos substituídos.

Em suma, pela análise dos espectros das gasolinas podemos concluir que as gasolinas obtidas por destilação em termos de espectroscopia FTIR-ATR são muito diferentes das gasolinas obtidas por cracking. As gasolinas de cracking e também a produzida no platforming resultam de processos catalíticos e daí a sua diferente composição e maior concentração em compostos como olefinas e aromáticos. As gasolinas da destilação atmosférica são compostos muito mais simples apenas com parafinas e naftênicos e uma composição muito pequena em aromáticos, tal como as restantes amostras que resultam directamente da destilação do crude.

3.3.3.4 Petróleo

O petróleo, também chamado de queroseno é um dos outros produtos desta unidade fabril. Existem duas unidades onde este é produzido, na coluna de destilação atmosférica através da destilação do crude e no hydrocracker. O espectro de IV de uma amostra de petróleo da destilação atmosférica pode ser observado na **Figura 3.34**.

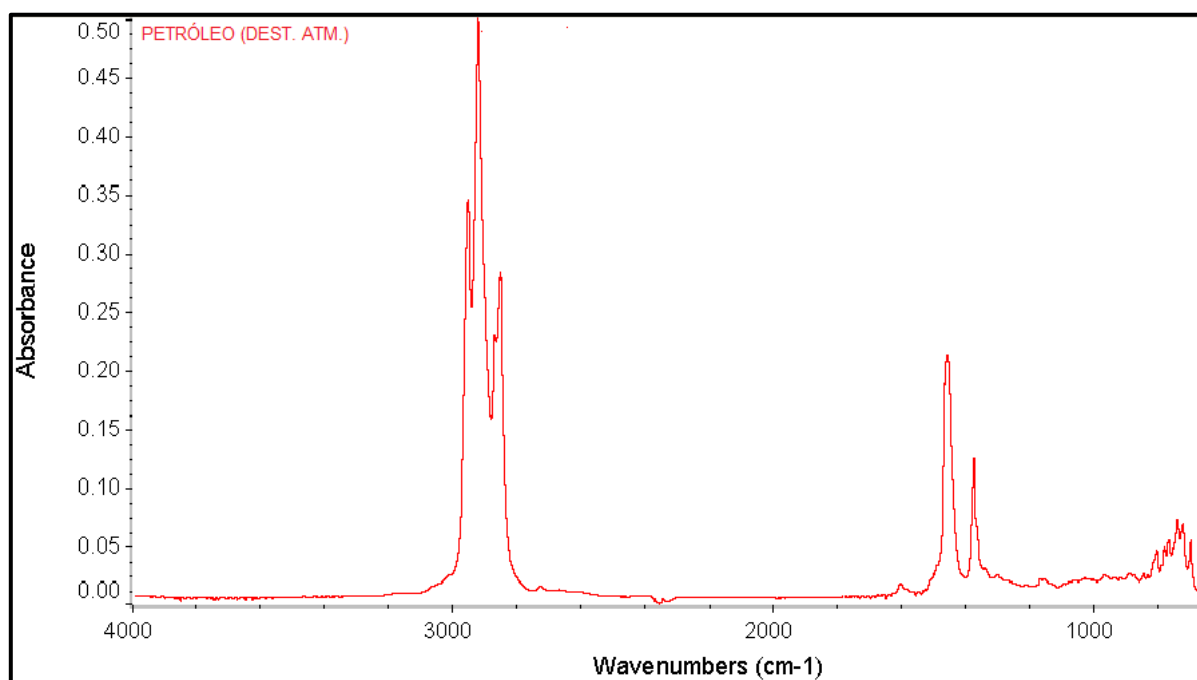


Figura 3.34: Espectro de infravermelho de uma amostra de petróleo da destilação atmosférica.

Tal como se pode observar na **Figura 3.34** o espectro de IV do petróleo é muito simples e semelhante ao do crude e as suas bandas e grupos funcionais são semelhantes aos já indicados em **3.2 Análise Qualitativa (3.3.2.1 Crude)**.

Em termos comparativos o petróleo é um composto mais pesado que a nafta e a gasolina já analisadas. Esta informação é resultante do facto das bandas dos grupos metileno terem uma absorvância superior às dos grupos metilos. Este facto é indicativo do aumento de tamanho da cadeia e por consequência de compostos mais pesados.

O espectro de IV de uma amostra de petróleo do Hydrocraker pode ser consultado no **Anexo 4 (4.4 Petróleo)**. Comparando os dois espectro, conclui-se que são semelhantes pois têm as mesmas bandas, nos mesmos comprimentos de onda, o que indica que as duas amostras têm os mesmo grupos funcionais característicos. Poderiam ser observadas diferentes no espectro do petróleo caso este fosse produzido por um processo catalítico e aí teria a presença de olefinas. Porém tendo em conta que o hydrocracking é realizado em atmosfera de H_2 , garante-se a saturação quase completa dos compostos insaturados.

3.3.3.5 Gasóleo

Com o intuito de identificar as bandas representativas de uma amostra de gasóleo e os grupos funcionais correspondentes analisou-se uma amostra de gasóleo obtendo-se o espectro da **Figura 3.35**.

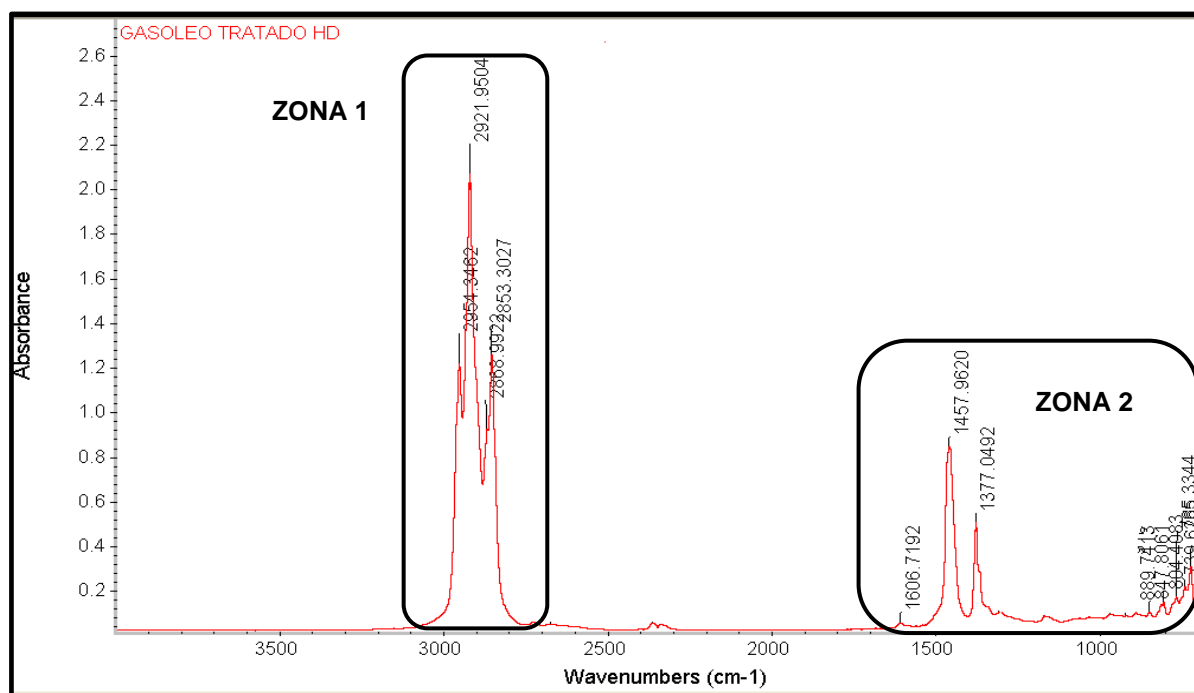


Figura 3.35: Espectro de infravermelho de uma amostra de gasóleo.

No espectro da **Figura 3.35** pode-se identificar duas zonas distintas, as quais foram ampliadas. A zona 1 situa-se entre os 3000 e os 2800 cm^{-1} e zona 2 entre os 1650 e os 650 cm^{-1} . As ampliações com as respectivas bandas identificadas por ser consultadas no **Anexo 4 (4.5 Gasóleo)**.

A zona 1 mostra que existem dois tipos de grupos funcionais presentes no gasóleo: parafinas e nafténicos e indica que o gasóleo é um composto com cadeias maiores que a nafta e que a gasolina.

Na zona 2 indica-nos que os aromáticos estão presentes em fraca concentração mas que existem anéis substituídos com todos os tipos de substituição: mono, meta, para e orto.

Em suma, a análise FTIR-ATR permite-nos concluir que o gasóleo já é um composto com cadeias de carbonos um pouco maiores que as naftas e gasolinas e daí já ter maior absorvância das bandas das bandas dos grupos metileno. E ainda que este é composto essencialmente por parafinas, nafténicos e aromáticos, estão estes últimos em pequena concentração.

Comparação de gasóleos

Outro estudo efectuado foi a comparação de três gasóleos. Para tal analisou-se uma amostra de gasóleo tratado HD, uma amostra de gasóleo tratado HG e ainda uma amostra de gasóleo do HC. Os gasóleos tratados são gasóleos que já passaram por uma etapa de dessulfuração.

O objectivo deste estudo era perceber se dentro destes compostos seria possível identificar alguma banda que pudesse distinguir um dos outros. Os espectros obtidos estão apresentados na **Figura 3.36**.

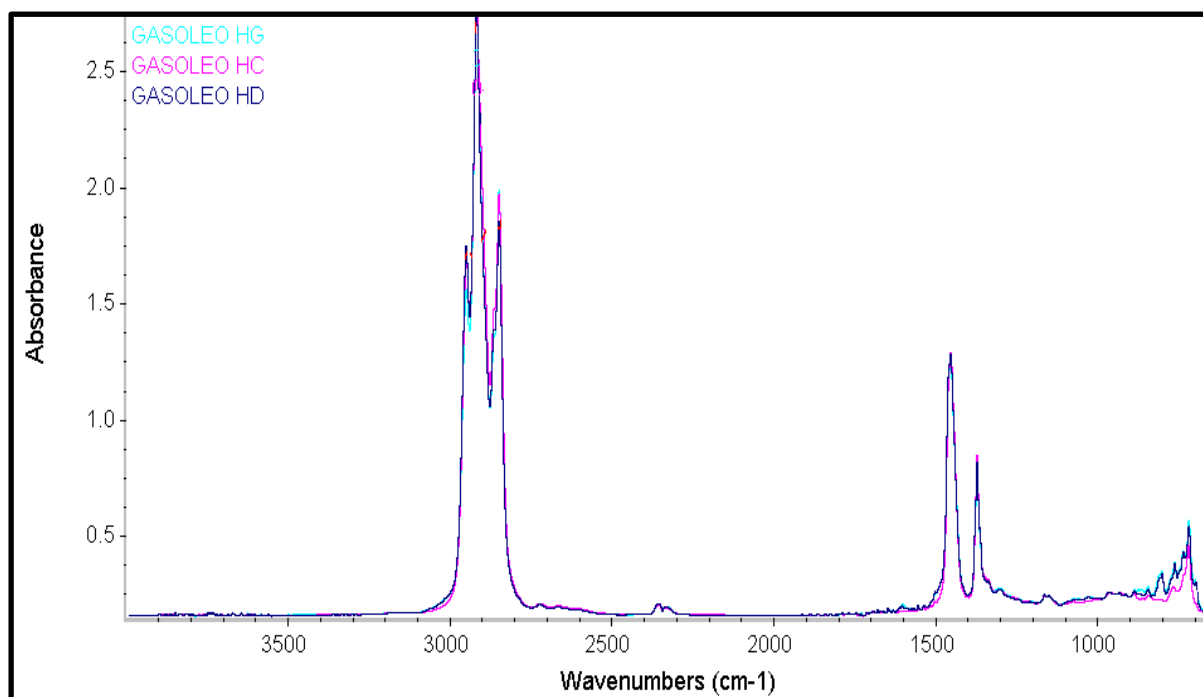


Figura 3.36: Espectro de infravermelho do gasóleo tratado HD, gasóleo tratado HG e gasóleo HC.

Os espectros analisados na íntegra são muito semelhantes. Para uma melhor observação das diferenças ampliaram-se as zonas entre os 3000 e os 2800 cm^{-1} e entre os 1650 e os 650 cm^{-1} . Os espectros das ampliações podem ser observados nas **Figuras 3.37 e 3.38**.

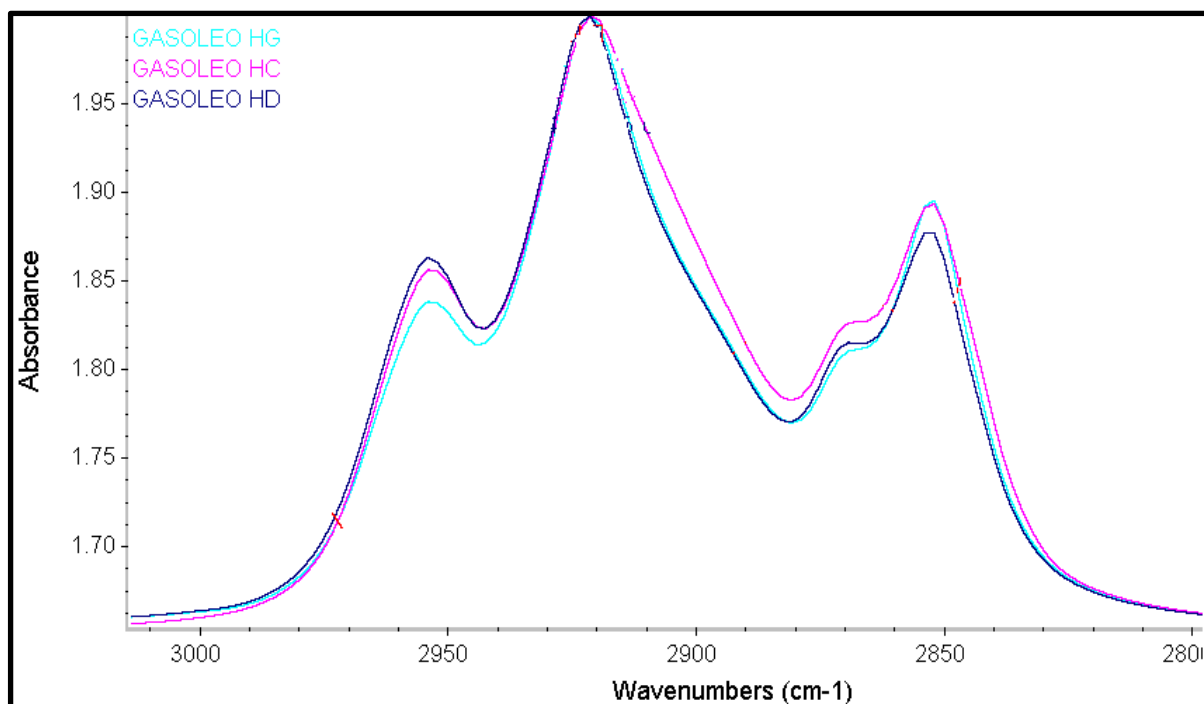


Figura 3.37: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} da Figura 3.36.

Os espectros na gama ampliada na **Figura 3.37** são semelhantes, tendo os três as mesmas bandas características, no mesmo comprimento de onda e com absorvância muitíssimo semelhantes. Não é por isso possível nesta zona identificar diferenças entre eles.

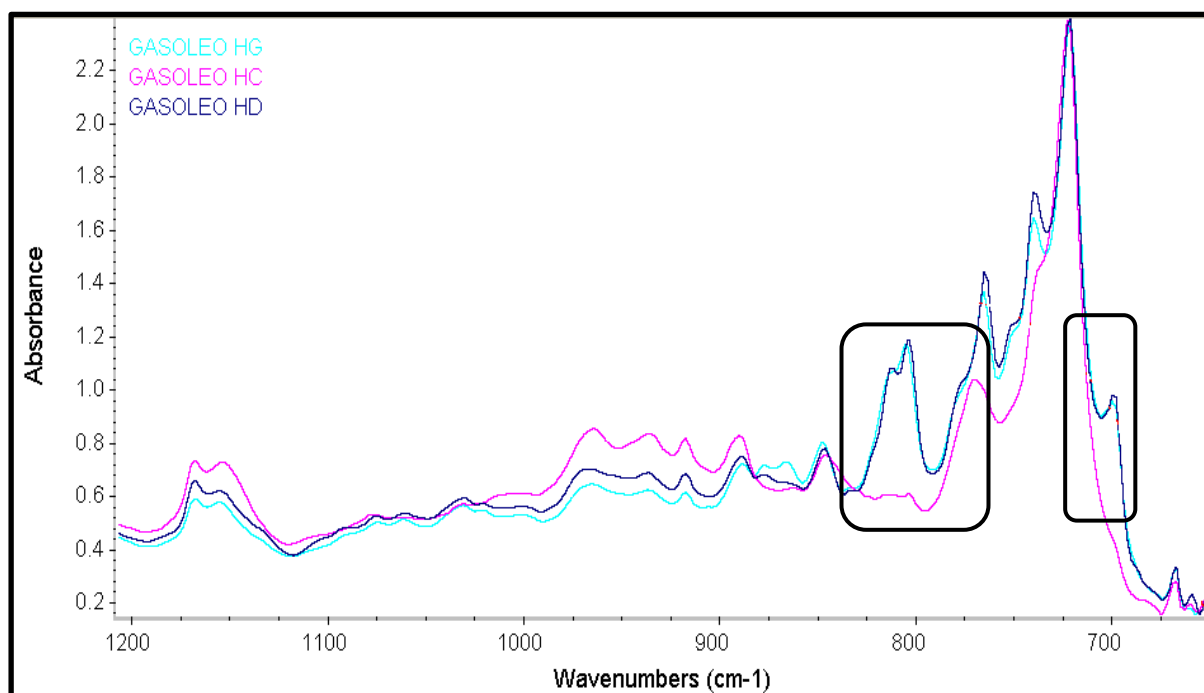


Figura 3.38: Ampliação da zona dos 1200 aos 650 cm^{-1} da Figura 3.36.

Quando à ampliação da **Figura 3.38**, esta permite-nos distinguir o gasóleo do HC dos restantes, pois este tem duas zonas em que não apresenta bandas de absorção de IV ao contrário dos outros dois espectros. Ou seja, o espectro do gasóleo HC não tem as bandas do anel aromático dos 820 aos 790 cm^{-1} e nos 720 cm^{-1} , bandas estas que estão presentes nas outras duas amostras de gasóleo. Assim, o gasóleo HC tem menos compostos aromáticos e é possível pela ausência destas bandas distingui-lo das restantes amostras.

Comparação de amostras de gasóleo produzidas no complexo industrial

No intuito de comparar o espectro de diversas amostras de gasóleo produzidas neste complexo industrial analisam-se amostras com origem nas mais diversas unidades fabris: gasóleo ligeiro e pesado da destilação atmosférica, gasóleo do visbreaker, gasóleos dessulfurados do HD e HG e ainda gasóleo do Hydrocracker. Os espectros obtidos para análise estão na **Figura 3.39**.

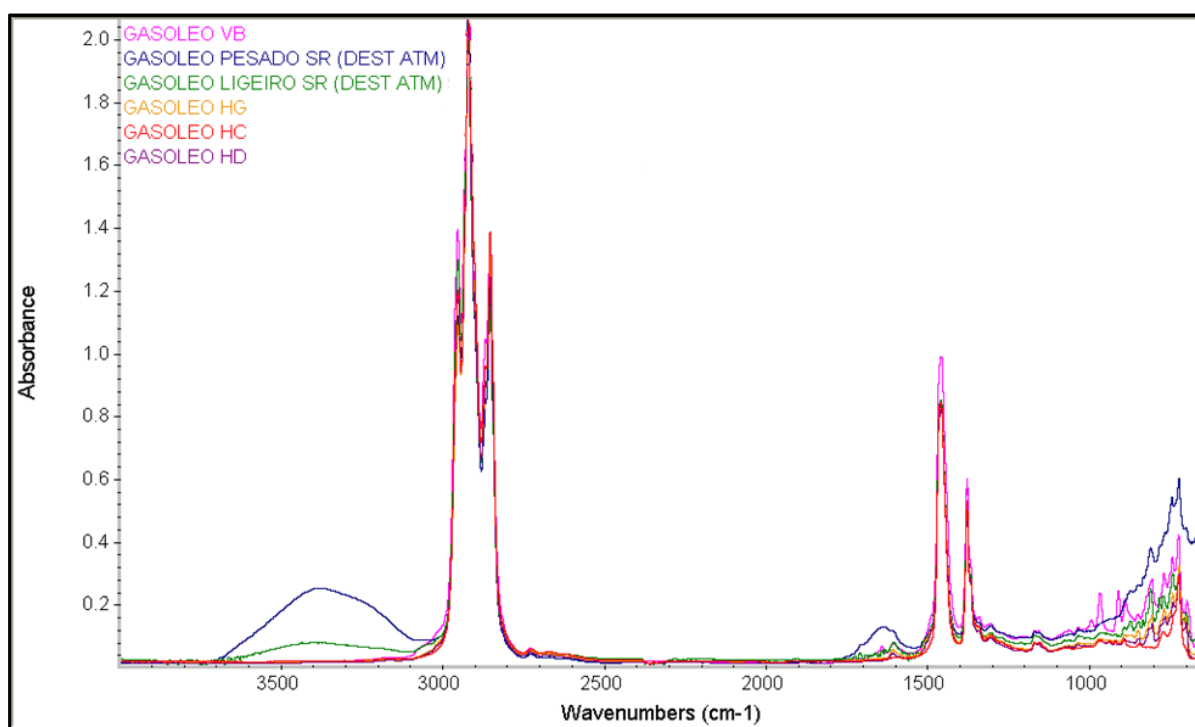


Figura 3.39: Espectros de infravermelho de gasóleos de diversas unidades processuais.

Observando o espectro na sua totalidade nota-se que existem algumas diferenças em diversas zonas do espectro. Por isso procedeu-se à ampliação de diversas zonas para as poder analisar separadamente. A zona entre os 3800 e os 3000 cm^{-1} está apresentada na **Figura 3.40**.

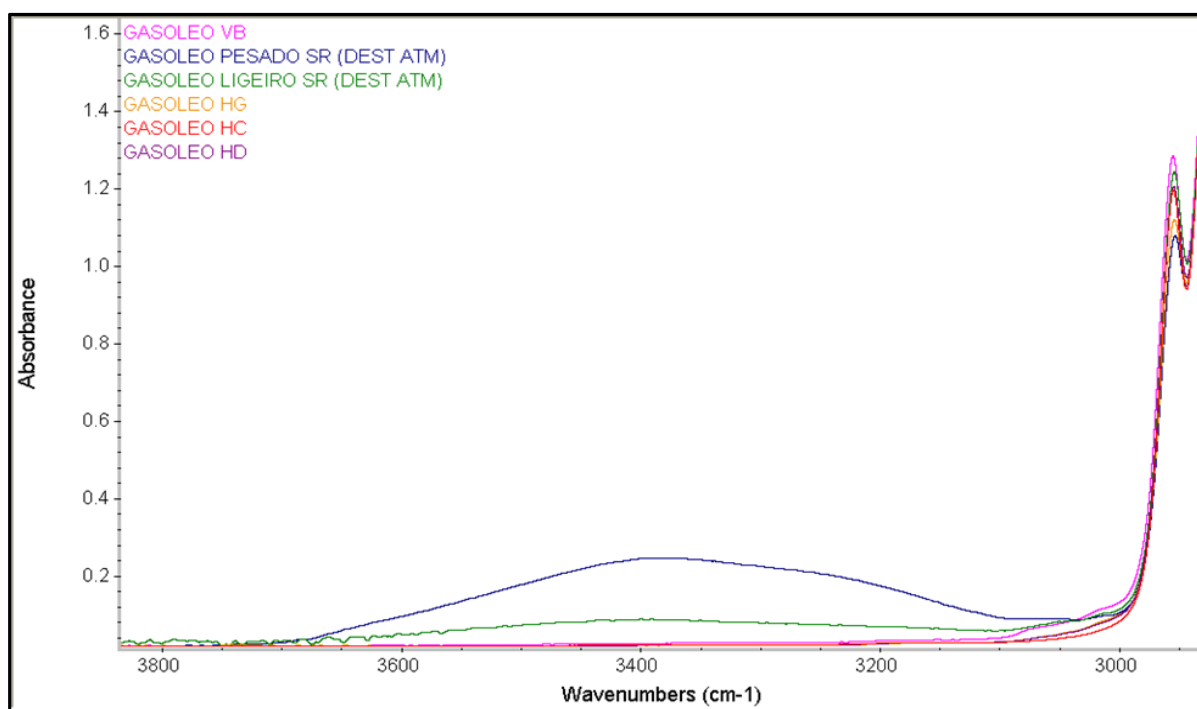


Figura 3.40: Ampliação da zona dos 3800 aos 3000 cm^{-1} da Figura 3.39.

A **Figura 3.40** mostra-nos a zona do espectro característica das vibrações de estiramos O-H da molécula de água. Observando os espectros podemos concluir que as amostras de gasóleo pesado e ligeiro SR da destilação atmosférica têm água na sua composição porque apresentam a banda referida.

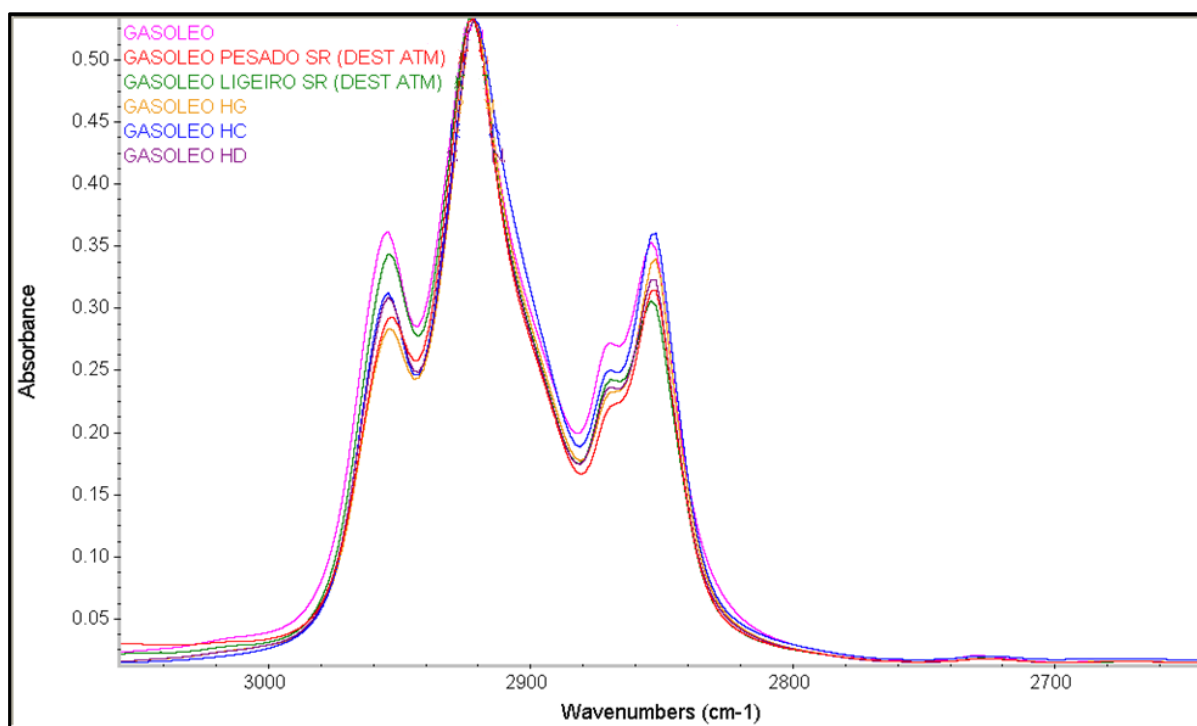


Figura 3.41: Ampliação da zona dos 3000 aos 2700 cm^{-1} da Figura 3.39.

A zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} é a zona característica por vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos característicos das parafinas e nafténicos: grupos metilo e metileno. Nesta zona as amostras de gasóleo são todas semelhantes, tendo absorvâncias quase coincidentes o que é indicativo que as amostras têm composição semelhante em parafinas e nafténicos e que ainda são amostras com cadeias de tamanho semelhante.

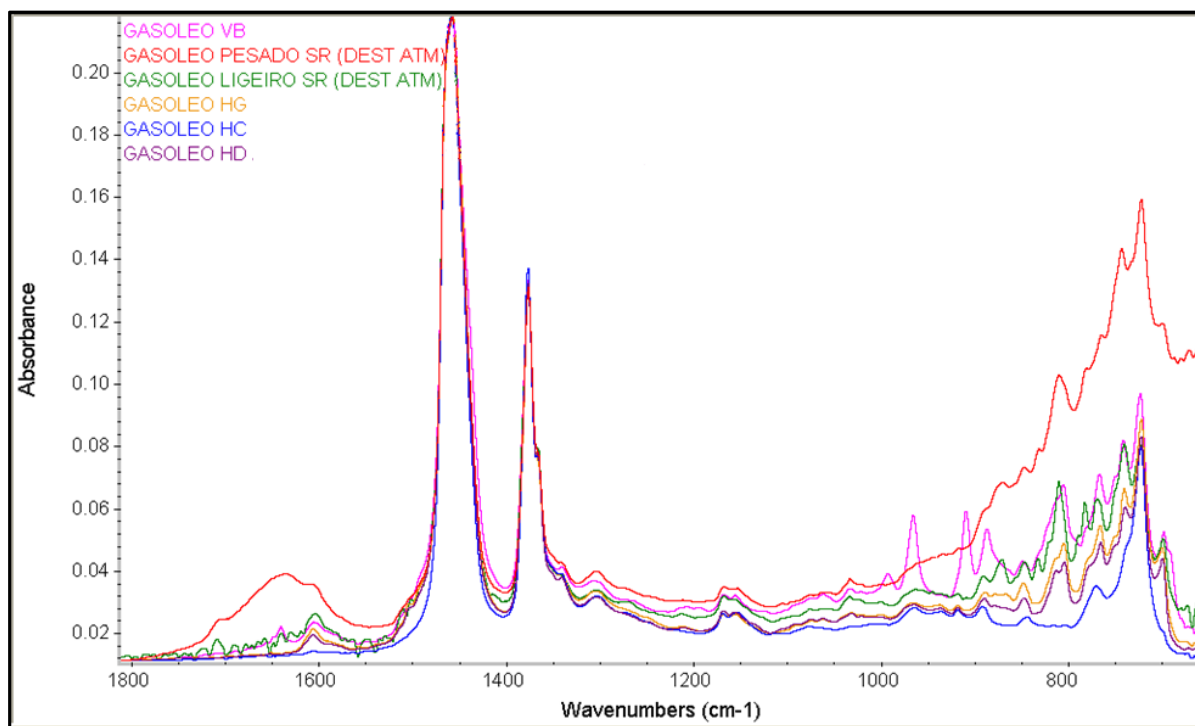


Figura 3.42: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm^{-1} da Figura 3.39.

Por fim a zona baixa do espectro dos 1800 aos 650 cm^{-1} é a zona que pode ser utilizada para distinguir as amostras. Vejamos por exemplo o gasóleo pesado SR tem uma composição muito superior às restantes em compostos aromáticos o que é visível pela maior absorvância das bandas dos aromáticos (1600-1650 cm^{-1} e 900-650 cm^{-1}).

Tal como no estudo anterior, também neste estudo é possível distinguir nesta zona o gasóleo do HC. Todos os outros gasóleos têm as bandas referidas de compostos aromáticos do estudo anterior que o gasóleo HD e HG têm e o gasóleo do HC não tem. Portanto a ausência desta banda distingue o gasóleo do HC de todos os outros produzidos.

O gasóleo do visbreaker apresenta bandas de deformação fora do plano C-H de olefinas, o que é característico do processo de cracking térmico que lhe dá origem. Estas bandas são visíveis entre os 1000 e os 850 cm^{-1} . A presença destas bandas numa amostra de gasóleo é indicativa que esta é uma amostra de gasóleo de visbreaker.

No sentido de comprovar que a banda da **Figura 3.40** é a banda da vibração de estiramento O-H da molécula de água, analisou-se uma amostra de gasóleo pesado SR antes e depois de esta passar por um filtro de água. Os dois espectros obtidos podem ser visualizados nas **Figuras 3.43 e 3.44**

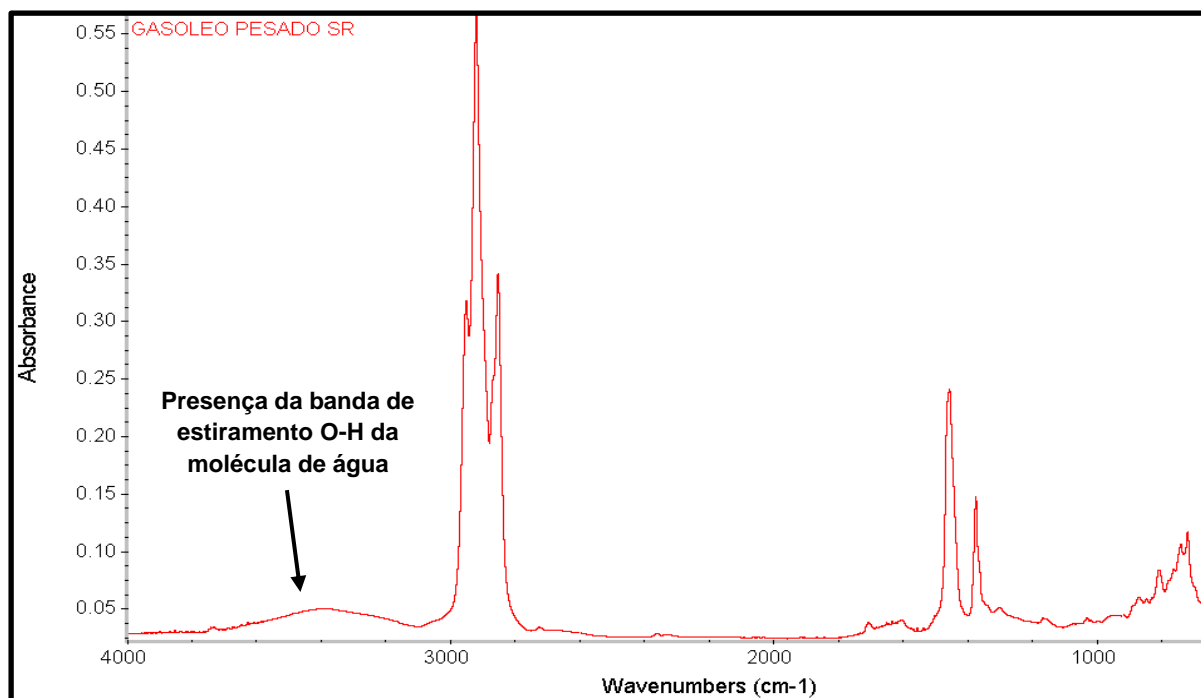


Figura 3.43: Espectro de infravermelho de gasóleo pesado SR antes de ser filtrado.

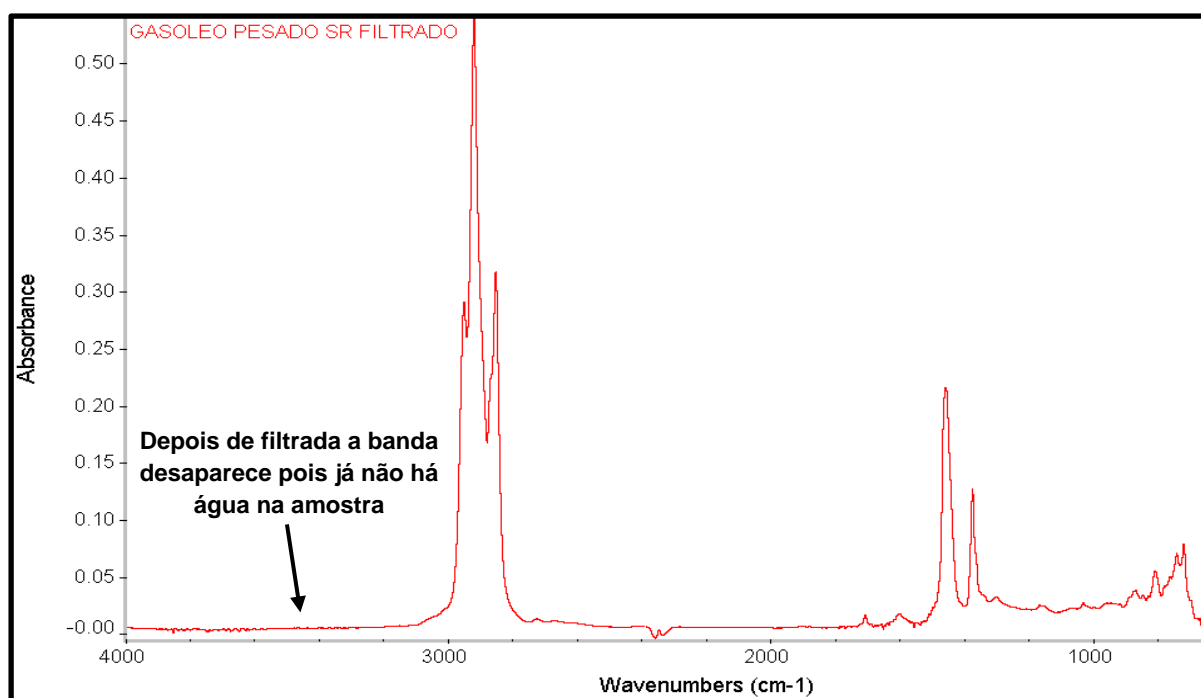


Figura 3.44: Espectro de infravermelho de gasóleo pesado SR depois de ser filtrado.

Como se pode observar pela análise das **Figuras 3.43 e 3.44** ao filtrar a amostra com um filtro de água, a amostra deixa de ter água e a banda dos 3600 aos 3200 cm^{-1} desaparece, o que confirma que esta é uma banda de estiramento da ligação O-H da molécula de água.

3.3.3.6 Resíduo atmosférico

O resíduo atmosférico é a parte não recuperada da coluna de destilação atmosférica. De forma a perceber quais os seus grupos vibracionais analisou-se uma amostra deste e obteve-se o espectro da **Figura 3.45**.

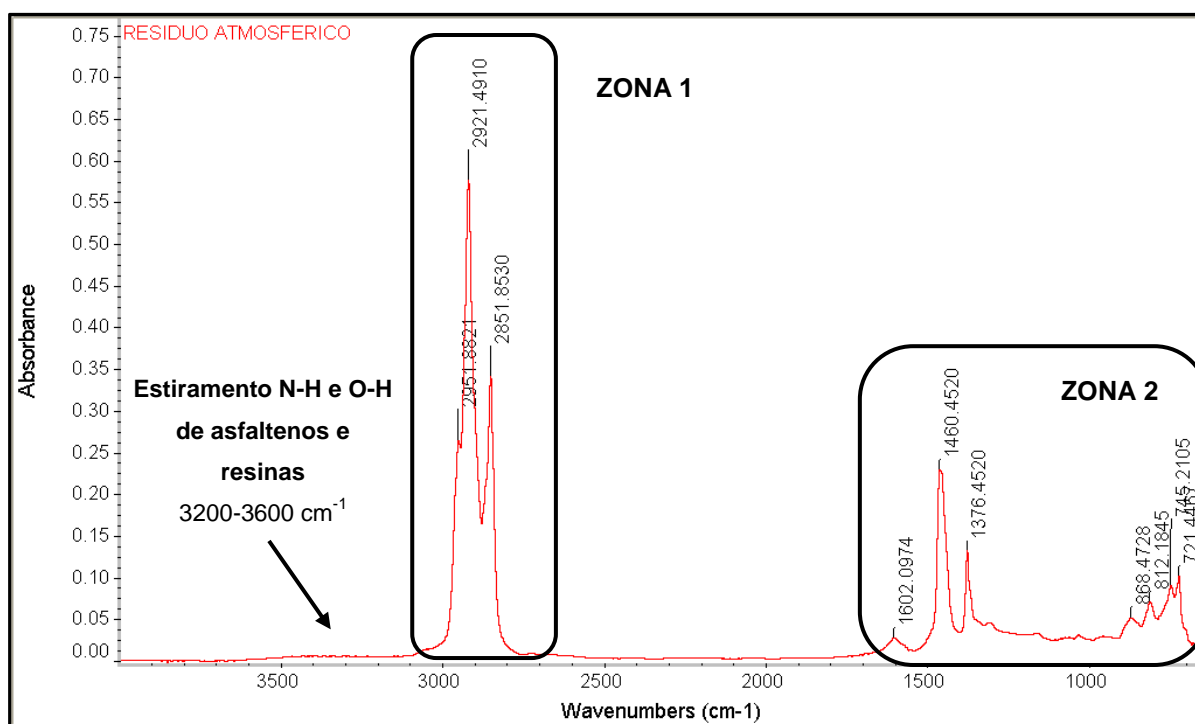


Figura 3.45: Espectro de infravermelho de um resíduo atmosférico.

O espectro do resíduo atmosférico é em todo semelhante ao espectro de um crude. As bandas são as mesmas, o que se pode comprovar pelas ampliações do **Anexo 4 (4.6 Resíduo)**.

No espectro do resíduo existem ainda uma pequena banda na gama dos 3600 aos 3200 cm^{-1} . Esta banda é característica do estiramento N-H e O-H. Estes grupos estão presentes nas moléculas de asfaltenos e resinas. Esta banda permite-nos concluir que o resíduo atmosférico tem estes dois tipos de compostos.

Como se pode observar na Zona 1 do espectro, os grupos CH_2 têm uma absorvância bastante superior aos grupos CH_3 , o que é então indicativo de compostos mais pesados com cadeias maiores. De salientar que a diferença de tamanho entre estas duas bandas é maior no resíduo do que no crude, o que indica que o resíduo atmosférico é uma amostra mais pesada, com componentes de cadeia maior do que o crude.

Por outro lado, os compostos nafténicos são caracterizados pela grande presença de grupos CH_2 . Assim, a maior absorvância deste grupo mostra também que esta amostra tem uma grande quantidade de nafténicos na sua composição.

Tal como no crude, nesta amostra a fraca absorvância das bandas de aromáticos comprova a baixa concentração destes na amostra de resíduo atmosférico. Embora em baixa concentração, estes compostos aromáticos estão presentes e os anéis têm substituição. Isto é detectável pela análise do espectro na Zona 2, pois temos banda de deformação fora do plano de ligações C-H do anel aromático na zona dos $870\text{-}720\text{ cm}^{-1}$. As bandas detectadas indicam que existem dois tipos de substituição: orto e meta. Porém, novamente se detecta que a absorvância destas bandas é muito pequena, daí que se concluir que há baixa concentração de anéis substituídos nesta amostra.

Assim, a espectroscopia FTIR-ATR permite detectar a presença de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos em amostras de resíduo atmosférico.

Para comprovar os resultados obtidos por esta técnica analisou-se por SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) uma amostra de resíduo. A análise SARA comprova os resultados obtidos por IV.

Resíduo de Vácuo

Para permitir aproveitar ainda alguns destilados pesados procede-se à destilação do resíduo atmosférico em vácuo. Obtém-se deste modo vários destilados pesados (LVGO, HVGO, Slop Wax e destilado) consoante a unidade de vácuo utilizada.

Ao se realizar a análise de resíduos de vácuo é necessário ter em atenção que esta amostra tem uma viscosidade muito elevada. Enquanto que a amostra analisada anteriormente de resíduo atmosférico tem uma viscosidade cinemática a $100\text{ }^\circ\text{C}$ de $32.59\text{ mm}^2/\text{s}$ determinada pela D445-MOD/1, a amostra de resíduo de vácuo pelo mesmo método de análise tem uma viscosidade cinemática a 100°C de $832.2\text{ mm}^2/\text{s}$. Isto faz com que esta amostra a temperatura ambiente não seja fluida e seja muito difícil analisar. Para tal foi necessário colocar a amostra sobre o cristal a uma temperatura um pouco superior à ambiente, enquanto a amostra embora muito espessa ainda era fluída.

A limpeza desta amostra foi feita com xilol em vez do habitual solvente de limpeza. É altamente aconselhável que não se analisem amostra de resíduo de vácuo com viscosidade superior à da amostra analisada, pois este é o limite para se conseguir uma limpeza eficiente sem danificar o cristal.

O espectro do resíduo de vácuo obtido está representado na **Figura 3.46**.

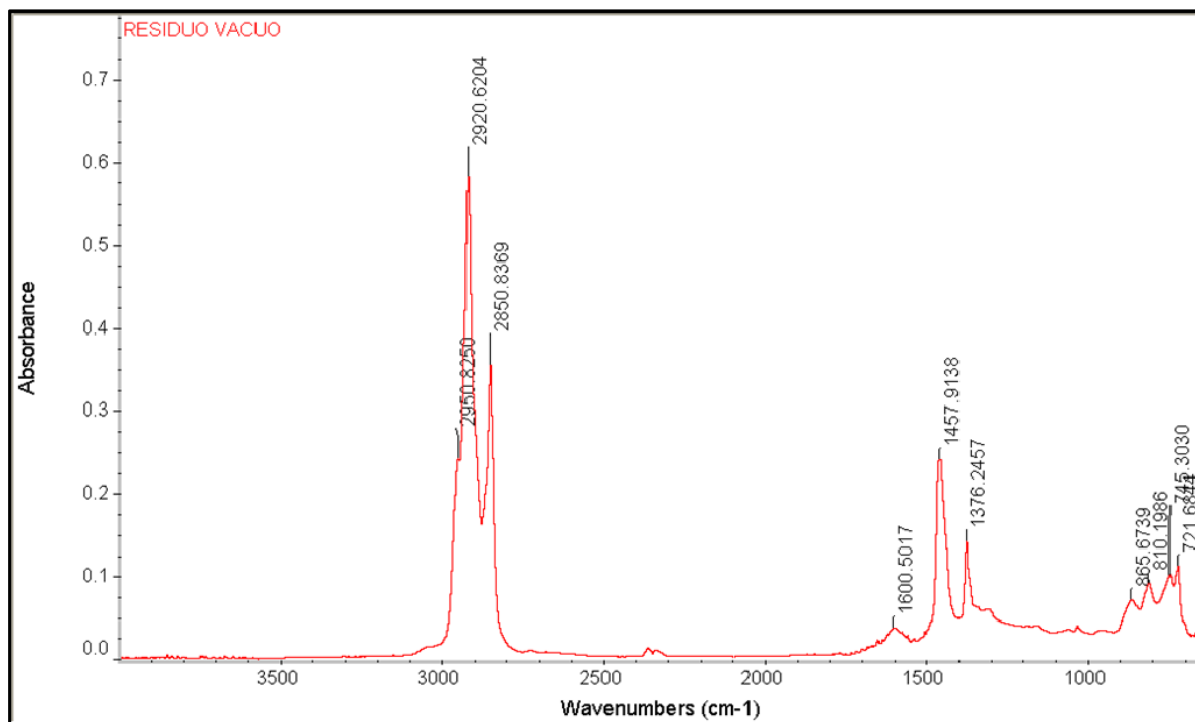


Figura 3.46: Espectro de infravermelho de uma amostra de resíduo de vácuo.

Pela análise do espectro da **Figura 3.46** e das ampliações do **Anexo 4 (4.1 Resíduos)**, pode concluir-se que o resíduo de vácuo em termos de espectroscopia de infravermelho é semelhante ao resíduo atmosférico.

3.3.3.7 Gasóleo de Vácuo

O gasóleo de vácuo é o produto resultante da destilação de vácuo e vai ser utilizado como alimentação do FCC e do Hydrocracker permitindo o seu aproveitamento para produção de fracções mais leves com maior valor comercial. Na refinaria existem duas unidades de vácuo (vácuo 1 e vácuo 2) nas quais se produzem gasóleo de vácuo ligeiro (LVGO) e gasóleo de vácuo pesado (HVGO).

De modo a identificar o comprimento de onda das bandas representativas de um gasóleo de vácuo e os respectivos grupos funcionais foram analisadas diversas amostras de gasóleos de vácuo.

Gasóleo de Vácuo Pesado (HVGO)

Analisou-se uma amostra de HVGO do vácuo 1 tal como descrito nos *Materiais e Métodos (2.1.2 Análise de Líquidos)*. O espectro obtido pode ser consultado na **Figura 3.47**.

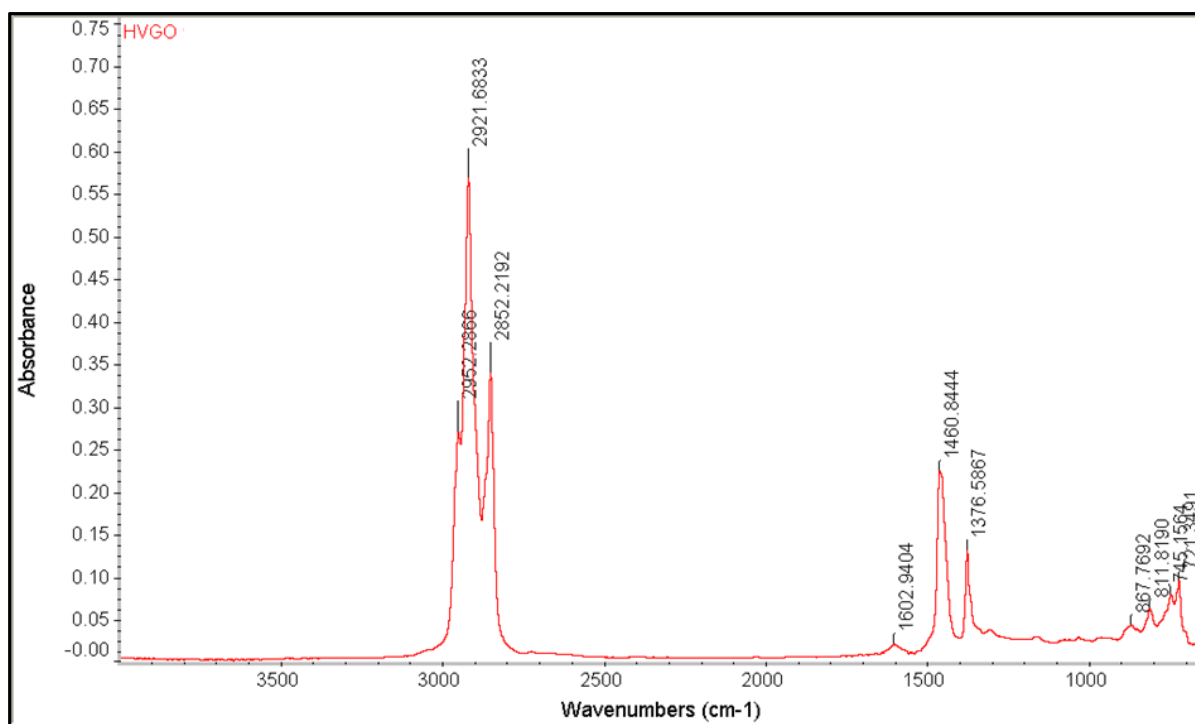


Figura 3.47: Espectro de infravermelho do gásóleo de vácuo pesadão (HVGO) do vácuo 1.

O espectro da **Figura 3.47** é muito semelhante ao espectro do crude. As bandas observadas são semelhantes e têm o mesmo comprimento de onda o que pode ser observado pelas ampliações do espectro (**Anexo 4 – 4.7 Gásóleo de Vácuo**).

Na zona baixa do espectro característica por substituição do anel aromático, no caso do gásóleo de vácuo é possível verificar a existência de dois tipos de substituição: orto (745 cm^{-1}) e meta ($721,812$ e 868 cm^{-1}).

Pela análise das bandas de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos metilo e metileno desta amostra podemos concluir que esta amostra tem na sua composição dois tipos de compostos: parafinas e nafténicos. As bandas dos grupos metileno (CH_2) têm uma absorvância muito superior às dos grupos metilo (CH_3) e esta diferença é maior que no caso do espectro do crude. Isto significa que o gásóleo de vácuo tem na sua composição parafinas de grande peso molecular, com grande tamanho de cadeia e ainda que é uma amostra mais pesada que o crude.

Por fim, tal com o crude, a absorvância das bandas identificadas como sendo de compostos aromáticos têm fracas absorvâncias o que é indicativo da baixa concentração de aromáticos nesta amostra.

Comparando este espectro com o resíduo atmosférico podemos verificar que não existe banda de estiramento N-H e O-H de asfaltenos e resinas o que nos permite concluir que o gásóleo de vácuo não tem este tipo de compostos.

Assim, o gásóleo de vácuo é essencialmente constituído por uma grande percentagem de saturados (parafinas e nafténicos) de grande cadeia e por uma pequena concentração de aromáticos.

Foi realizada a caracterização por análise SARA de gasóleos de vácuo, a qual está de acordo com os resultados obtidos por FTIR-ATR. Os resultados obtidos confirmam que o gasóleo de vácuo não tem asfaltenos e resinas e que são essencialmente constituídos por saturados e aromáticos.

Comparação de diferentes gasóleos de vácuo

No intuito de comparar os gasóleos de vácuo das duas destilações e gasóleo de vácuo pesado com ligeiro analisam-se mais três amostras: gasóleo de vácuo pesado do vácuo 2, gasóleo de vácuo ligeiro do vácuo e do vácuo 2.

Realizam-se os seguintes estudos comparativos de gasóleos de vácuo:

1. Comparação do LVGO do vácuo 1 com o LVGO do vácuo 2.
2. Comparação do HVGO do vácuo 1 com o HVGO do vácuo 2.
3. Comparação do HVGO do vácuo 1 com o LVGO do vácuo 1.

Os espectros obtidos e respectivas ampliações podem ser consultados no **Anexo 4 (4.7 Gasóleo de vácuo)**.

Pela análise do espectro do **estudo 1** pode perceber-se que na íntegra os gasóleos de vácuo ligeiros produzidos nas duas unidades de vácuo são muito semelhantes em termos de ligações pois ambos os espectros apresentam as mesmas bandas. Quanto à absorvância das bandas, o LVGO do vácuo 1 tem uma maior absorvância das bandas de estiramento dos grupos CH_3 (2952 e 2870 cm^{-1}) do que o LVGO do vácuo 2 o que permite concluir que o LVGO do vácuo 1 é constituído por compostos de cadeia mais pequena, logo é mais leve que o LVGO do vácuo 2. Porém, esta diferença embora exista é muito pequena.

Ainda se pode concluir que o LVGO do vácuo 1 tem maior teor em aromáticos substituídos, pois as bandas características destes compostos ($900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$) têm absorvância maior que as do LVGO do vácuo 2.

Pela análise dos espectros do **estudo 2** conclui-se que os gasóleos de vácuo pesados das duas unidades são semelhantes por FTIR-ATR pois apresentam exactamente as mesmas bandas com a mesma absorvância.

O **estudo 3** permitiu comparar uma amostra de LGVO com uma de HVGO e concluir que pelos mesmos motivos explicitados no estudo 1, o LVGO é um composto mais leve e com maior teor em aromáticos que o HVGO.

3.3.3.8 UCO

O uco (unconverted oil) é tal como o nome indica é a parte não convertida do processo de hydrocracking. Esta amostra em estado normal de funcionamento do reactor é amarela pálida e com um aspecto de goma à temperatura ambiente, não é por isso uma amostra fluída, mas é possível analisá-la por FTIR-ATR.

O espectro obtido da análise de uma amostra de uco está apresentado na **Figura 3.48**.

O uco é sem dúvida a amostra mais simples analisada neste estudo. Este só apresenta bandas de dois grupos funcionais: grupos metilo e metileno. O facto das bandas dos grupos metileno terem absorvâncias muitíssimo elevadas permite-nos concluir que este composto é extremamente parafinoso e com cadeias lineares de grande tamanho.

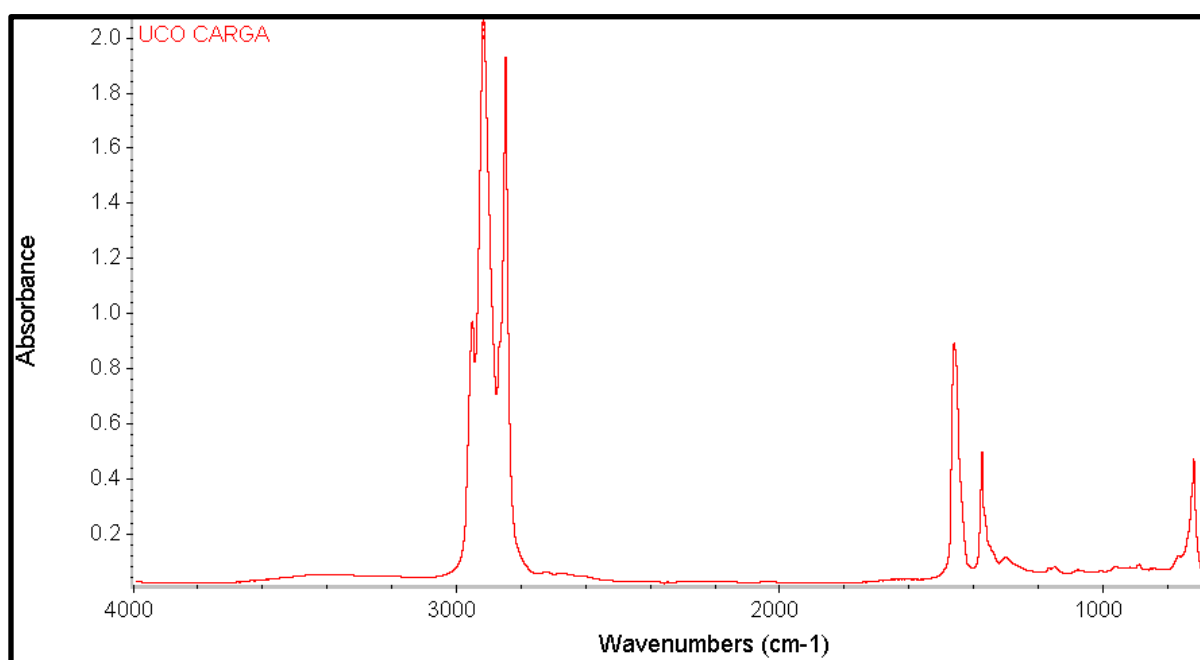


Figura 3.48: Espectro de infravermelho de uma amostra de UCO.

3.3.4 Análise de amostras por unidade processual

Foi realizado o estudo de algumas unidades processuais no intuito de perceber como evolui o espectro de infravermelho das várias fracções dessas unidades. Não foram analisadas todas as unidades processuais pois seria repetir a análise já realizada das amostras.

3.3.4.1 Destilação Atmosférica/Fraccionamento

O objectivo deste estudo é comparar os diversos produtos da destilação atmosférica/fraccionamento em termos de espectroscopia de infravermelho. Para tal fez-se a recolha dos espectros de várias amostras: nafta ligeira, nafta média, nafta pesada, petróleo, gasóleo ligeiro, gasóleo pesado e resíduo atmosférico. Os espectros obtidos estão apresentados na **Figura 3.49** e foram analisados na íntegra.

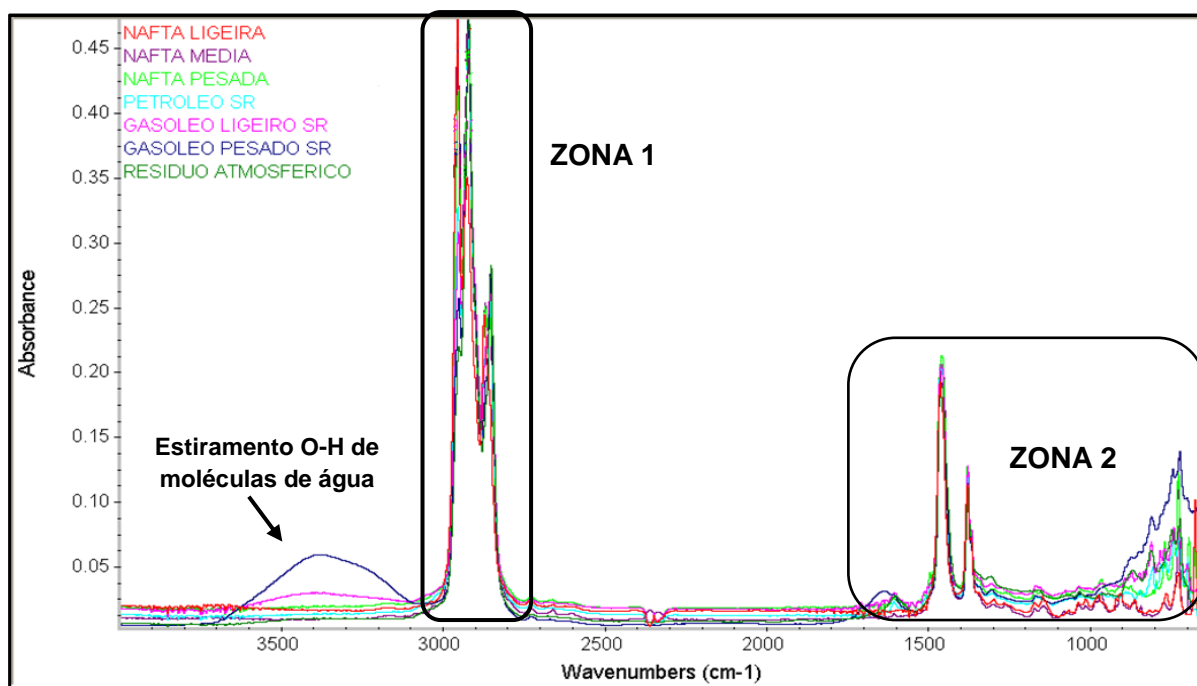


Figura 3.49: Espectro de IV das frações resultantes da destilação atmosférica.

As amostras de gásleo leve e pesado têm uma banda de estiramento O-H característica das moléculas de água. Analisando os espectros da **Figura 3.49** a primeira conclusão é que estas duas amostras têm água na sua composição.

Analisada a banda da água, podemos dividir os espectros em duas zonas. Uma primeira zona entre os 3000 e os 2800 cm^{-1} e uma segunda zona entre os 1650 e os 650 cm^{-1} .

A **Zona 1 (Figura 3.50)** é caracterizada por vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos metilo (CH_3) e metileno (CH_2).

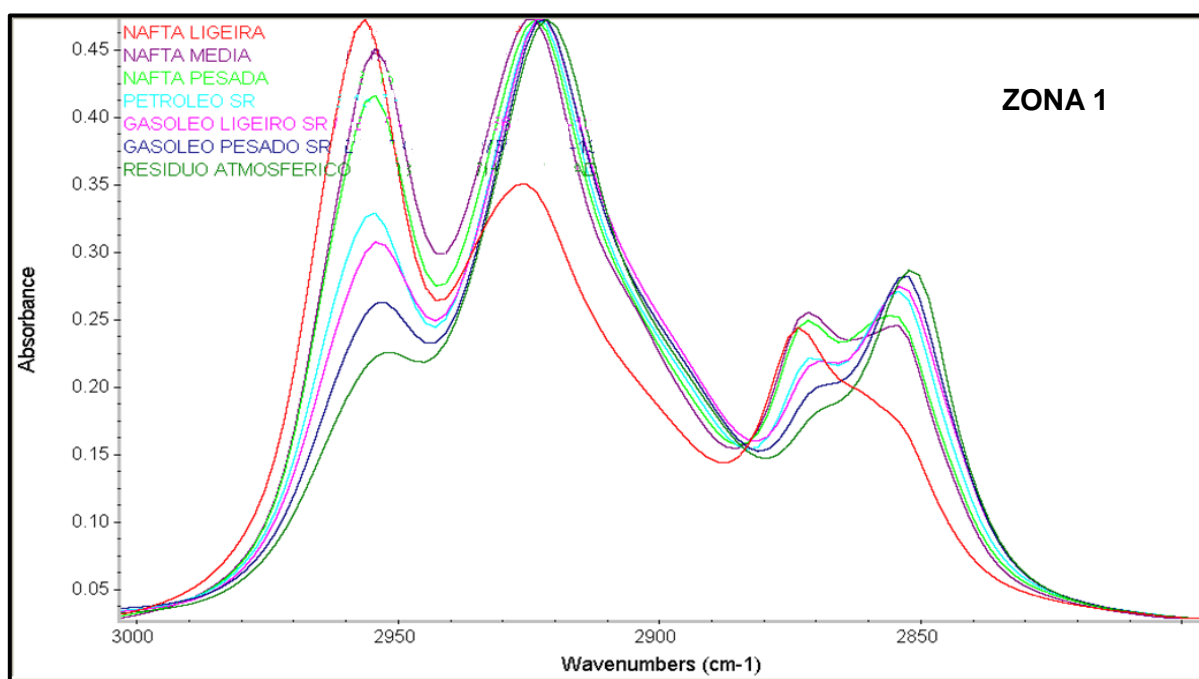


Figura 3.50: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} da figura 3.48.

Se tivermos cadeias mais pequenas, teremos por conseguinte mais grupos terminais CH_3 e menos grupos interiores da cadeia, CH_2 . O inverso também é verdadeiro, mais grupos CH_2 é indicativo de cadeias maiores, logo de compostos mais pesados.

Assim, quanto mais leve é a amostra (com cadeias mais pequenas) maiores são as bandas dos CH_3 e menores as do CH_2 . Podemos ver bem isso no espectro. A nafta ligeira é a amostra mais leve pois tem as maiores bandas de grupos metilo e a que tem as bandas dos grupos metileno mais pequenas.

Inversamente, o resíduo atmosférico é a amostra mais pesada, pois tem as bandas metileno maiores e as metilo mais pequenas de todas as amostras analisadas. Isto está de acordo com os conhecimentos teóricos que tenho sobre as amostras.

Na Zona 2 (**Figura 3.51**) não se consegue fazer grande distinção entre as amostras porque são todas muito semelhantes. A única amostra que difere mais é o Gasóleo Pesado SR, isto porque na zona dos $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e dos $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ as bandas têm maior absorvância que as restantes amostras.

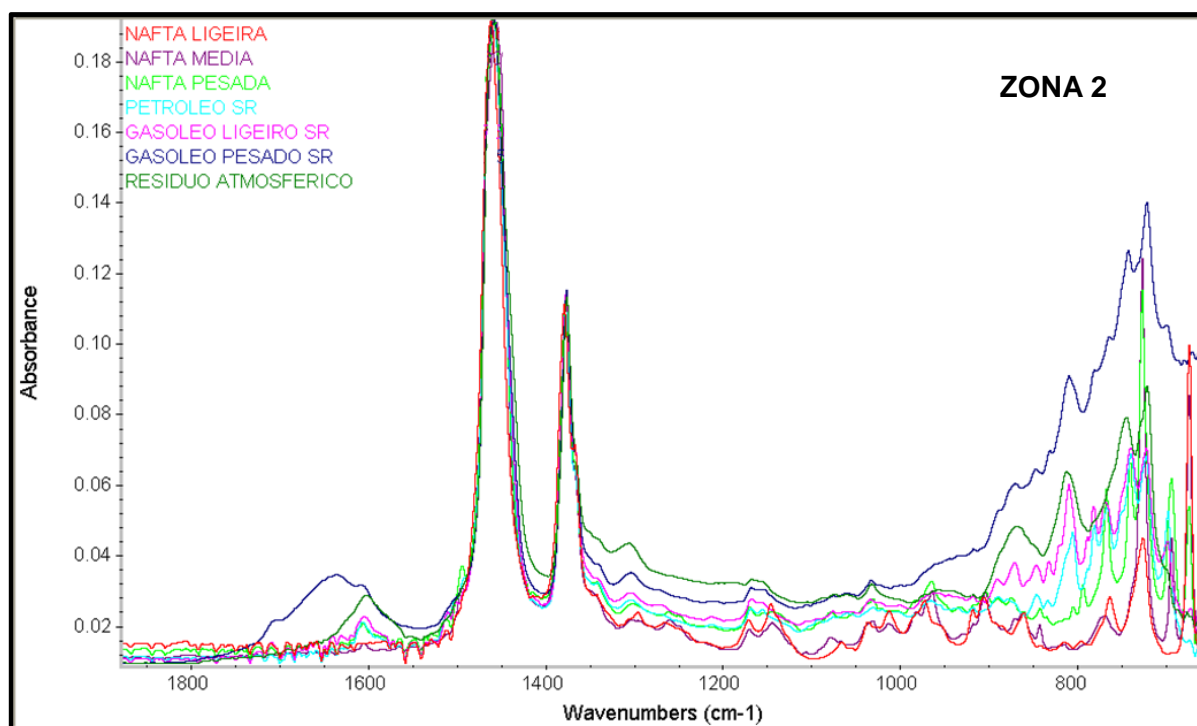


Figura 3.51: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 da Figura 3.48.

Assim a espectroscopia FTIR-ATR é uma técnica que permite identifica a presença de água nas amostras da destilação atmosférica/fraccionamento.

Esta é uma técnica também importante para distinguir como evolui o tamanho das cadeias ao longo das várias fracções que vão sendo destiladas. Desde o primeiro destilado líquido (nafta ligeira) que é a mais leve e tem mais grupos vibracionais metilo do que metileno até á última fracção da coluna (resíduo atmosférico) que inversamente tem mais grupos metileno do que metilo.

3.3.4.2 FCC

O FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) é uma unidade como o próprio nome indica de cracking catalítico em leito fluidizado utilizada para conversão de compostos mais pesados como o resíduo atmosférico e o gasóleo de vácuo em compostos mais leves de maior valor acrescentado como gasolina e componentes de gasóleo.

No intuito de identificar as bandas características das correntes processuais desta unidade foram analisadas três amostras e os seus espectros foram simultaneamente comparados. Analisou-se por FTIR-ATR conforme descrito em **Materiais e Métodos (2.1.2 Análise de Líquidos)** as seguintes amostra: Swing Cut, LCO e Slurry. De salientar que as gasolinas de cracking já foram analisadas em **Resultados e Discussão (3.3.2.3 Gasolinas)**.

As amostras referidas são fracções obtidas do cracking por ordem de pontos de ebulição. O Swing cut é uma fracção entre o petróleo e o gasóleo ligeiro e é misturado como componente de gasóleo e dessulfurado no HG. O LCO (Light Cycle Oil) é uma fracção mais pesada com cadeias entre C_8 e C_{12} . O slurry é o resíduo de vácuo removido pelo fundo, por vezes pode conter resíduos de catalisador. O LCO e o slurry são utilizados para fluxar o resíduo de visbreaker.

Na **Figura 3.52** podemos observar um espectro de comparação das diversas amostras do FCC, incluindo as gasolinas de cracking. A partir deste espectro podemos concluir que as amostras são semelhantes, ou seja têm o mesmo tipo de bandas variando a absorvância das mesmas. Assim, os espectros das três amostras vão ser analisados de acordo com o já anteriormente explicado em **Resultados e Discussão (3.3.2.3 Gasolinas – Gasolina de cracking)**.

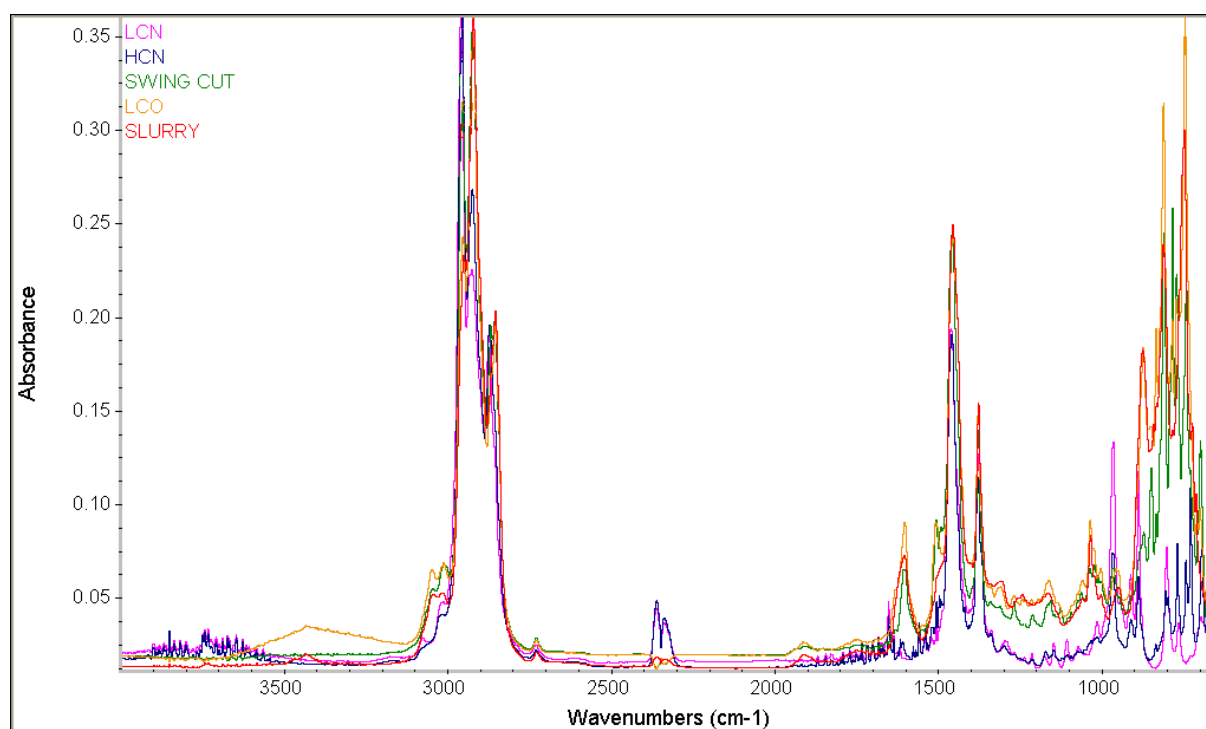


Figura 3.52: Espectros de infravermelho de amostras do FCC.

O espectro do swing cut pode ser observado na **Figura 3.53**.

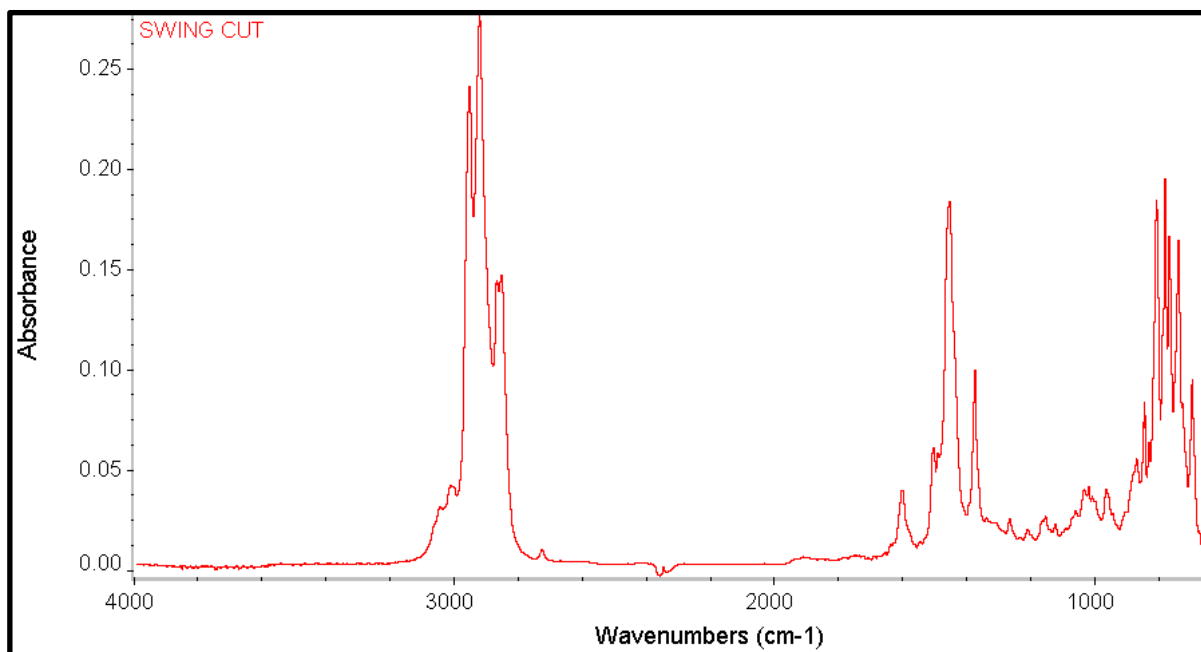


Figura 3.53: Espectro de infravermelho de uma amostra do swing cut do FCC.

Pela análise do espectro podemos perceber que o swing cut é uma amostra mais pesada que a gasolina, pois as suas bandas dos grupos metileno (CH_2) têm uma absorvância maior que as duas bandas dos grupos metilo (CH_3). Os restantes grupos funcionais presentes são semelhantes aos da gasolina de cracking, ou seja, há presença de olefinas, parafinas e aromáticos.

O espectro do LCO pode ser observado na **Figura 3.54**.

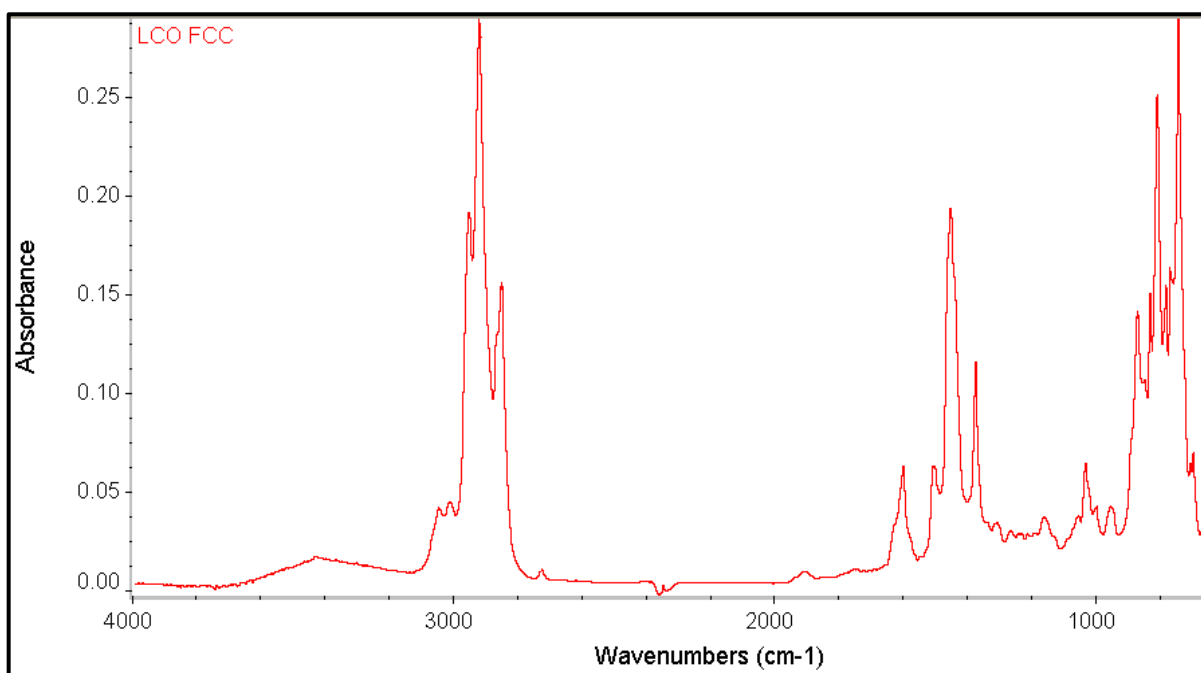


Figura 3.54: Espectro de infravermelho de uma amostra de LCO.

As bandas e os grupos funcionais são os mesmos já identificados nas amostras desta unidade processual. Comparando o espectro do LCO e do swing cut podemos perceber que o LCO é constituído por compostos muito mais pesados. Isto porque os grupos metileno têm uma absorvância muito maior que os metilos, algumas bandas dos grupos metilo são quase inexistentes. Além disso, o LCO também tem uma composição em olefinas muito superior ao swing cut e em compostos aromáticos um pouco superior.

Por fim o espectro do slurry pode ser observado na **Figura 3.55**.

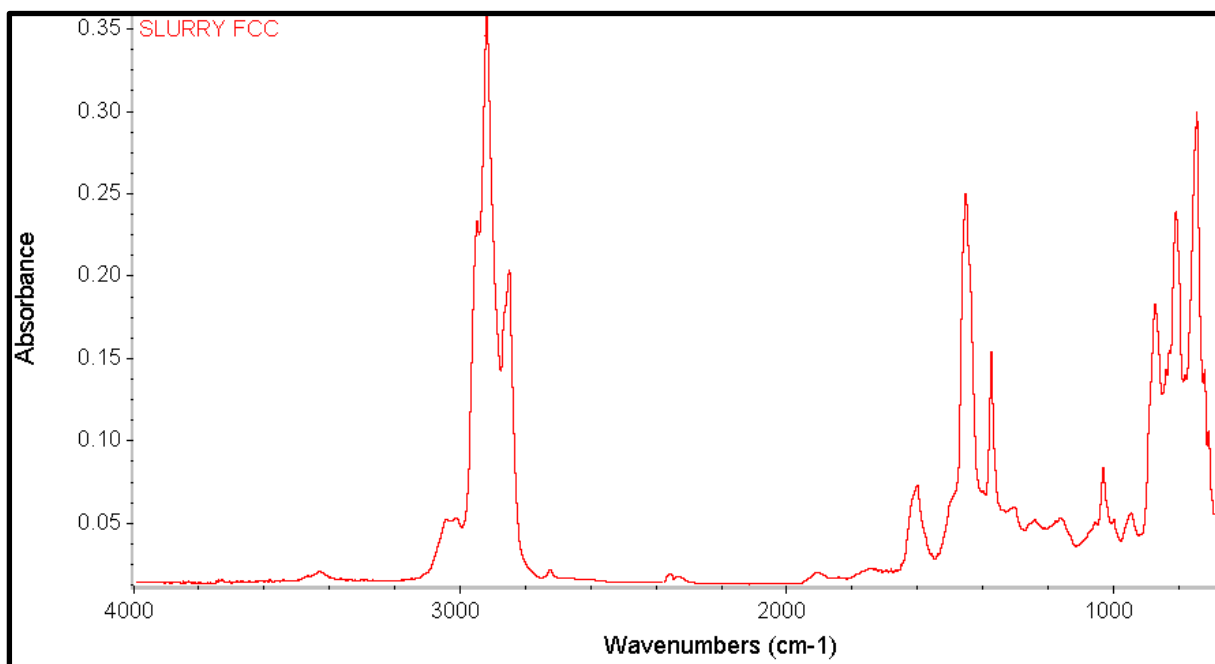


Figura 3.55: Espectro de infravermelho do slurry.

O slurry entre as três amostras analisadas é o composto mais pesado. Porém, apresenta um teor em parafinas mais semelhante com o swing cut, ou seja, inferior ao LCO. Em termos de composição em aromáticos, pelas absorvâncias das bandas destes compostos podemos perceber que este é o composto intermédio, ou seja tem menor teor em aromáticos que o LCO, mas maior que o swing cut.

Em suma, todas as amostras do FCC apresentam uma principal diferença em relação às amostras obtidas por destilação, é esta as bandas características de vibrações de olefinas. As olefinas são compostos que não aparecem naturalmente no crude por isso os produtos obtidos por destilação deste não têm este tipo de compostos. As reacções de cracking conduzem à formação deste tipo de compostos, sendo por isso observado em todos os espectros de amostra de cracking as bandas destes.

3.3.4.3 Unidades de Dessulfuração

Para diminuir o impacto no meio ambiente e satisfazer as especificações dos produtos comercializados, a refinaria dispõe de unidades de dessulfuração para remoção dos compostos de enxofre.

O estudo destas unidades tinha como principal objectivo perceber as diferenças entre os espectro da entrada e saída das unidades de dessulfuração e com isto perceber se seria possível detectar a presença de bandas características das vibrações das ligações dos compostos de enxofre.

Unidade de dessulfuração HD

Esta unidade é utilizada para dessulfurar componentes de gasóleo. O espectro da carga e saída desta unidade pode ser observado na **Figura 3.56**.

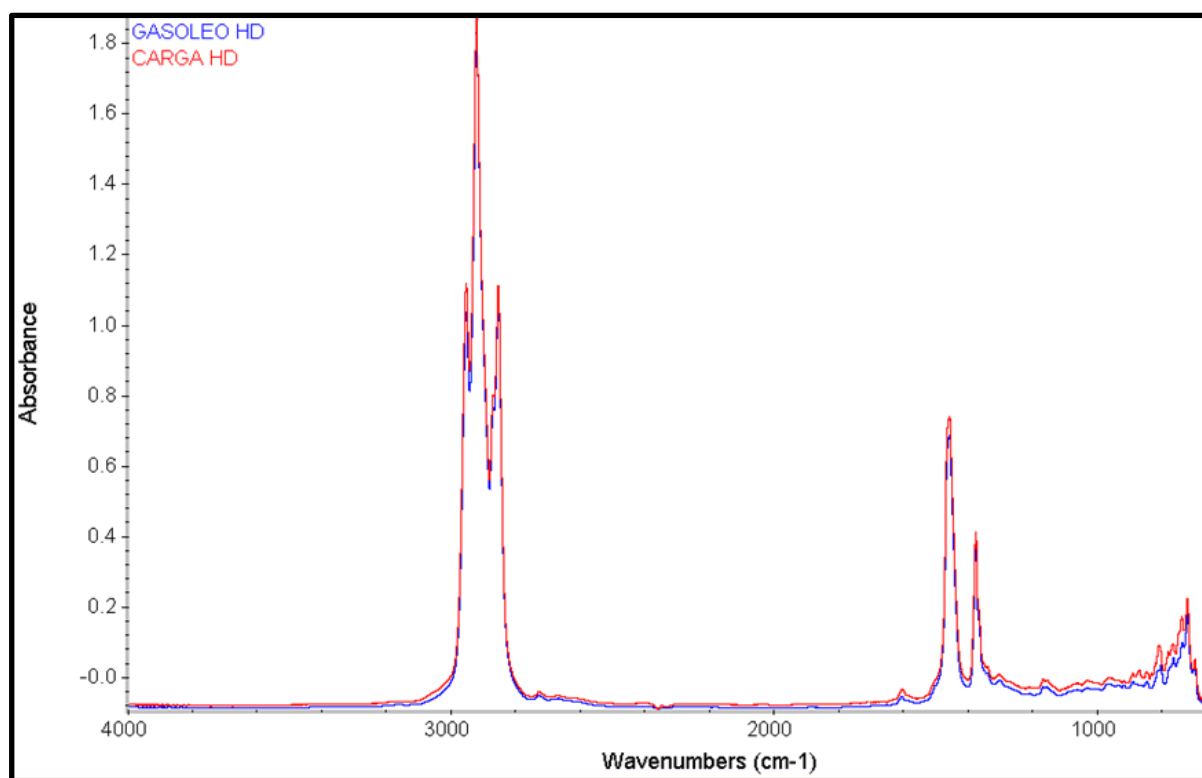


Figura 3.56: Carga e saída da unidade de dessulfuração HD.

Observando o espectro na sua totalidade nota-se que as diferenças entre a carga e a saída da unidade são muito pequenas, estando os dois espectros quase sempre sobrepostos. A zona onde se verifica uma diferença maior é dos 1600 cm^{-1} até aos 650 cm^{-1} . Para uma melhor análise ampliaram-se as zonas de bandas dos espectros. As ampliações podem ser consultadas no **Anexo 5**.

Na primeira ampliação ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$), o espectro da carga à unidade e o do gasóleo tratado são em toda a gama coincidentes. Não havendo por isso em termos de espectroscopia de IV alterações.

Na segunda zona de ampliação (**1600 a 650 cm⁻¹**) pode observar-se duas bandas presentes na carga que o gasóleo tratado não tem. São estas as bandas dos **775 cm⁻¹** e dos **875 cm⁻¹**. Estas bandas correspondem à vibração de ligações **C-H aromáticas de benzenos substituídos**.

Foi feita a análise semelhante para a dessulfuração HG. Os espectros obtidos podem ser consultados no **Anexo 5**. As conclusões são semelhantes à análise anterior.

Em suma, em termos de análise por espectroscopia de infravermelho a carga e saída das unidades de dessulfuração HD e HG pode concluir-se que estas são muito semelhantes. Ou seja, o processo de dessulfuração não altera as moléculas a nível de vibração detectável por IV.

Isto acontece porque as bandas de IV característica dos compostos de enxofre são bandas fracas. Associado a isso ainda está o facto de as concentrações de enxofre para este tipo de técnica serem muito pequenas, não conseguindo a espectroscopia FTIR-ATR detectar estas vibrações. São estes dois factos que não permitem que este tipo de análise seja utilizada de forma simples e rápida para observação das bandas de compostos de enxofre.

3.3.5 Análise de amostras sólidas

Para perceber se com o acessório SMART Multi-bounce ATR seria possível analisar amostras de pós e sólidos, nomeadamente amostras desconhecidas de depósitos das fábricas procedeu-se à análise de diversas amostras tal como descrito nos **Materiais e Métodos (2.1.3 Análise de Sólidos)**. Este estudo foi também realizado para perceber se o cristal de Seleneto de Zinco será o melhor pra este tipo de análise e como a pressão aplicada influencia o espectro obtido.

Para tal foram analisadas quatro amostras sólidas, as quais o tipo de amostra e aspecto estão descritos na **Tabela 3.7**.

Tabela 3.7: Amostras sólidas analisadas por FTIR-ATR.

Amostra	Tipo de amostra	Aspecto
1	Metil Heptadecanoato	Pó branco húmido
2	Amostra desconhecida fábrica	Cristais Pretos
3	Resíduo PPE-10	Pó Preto Fino
4	Sulfamethanize D01702	Pó branco

A amostra de metil heptadecanoato foi analisada sem pressão. O espectro obtido está representado na **Figura 3.57**.

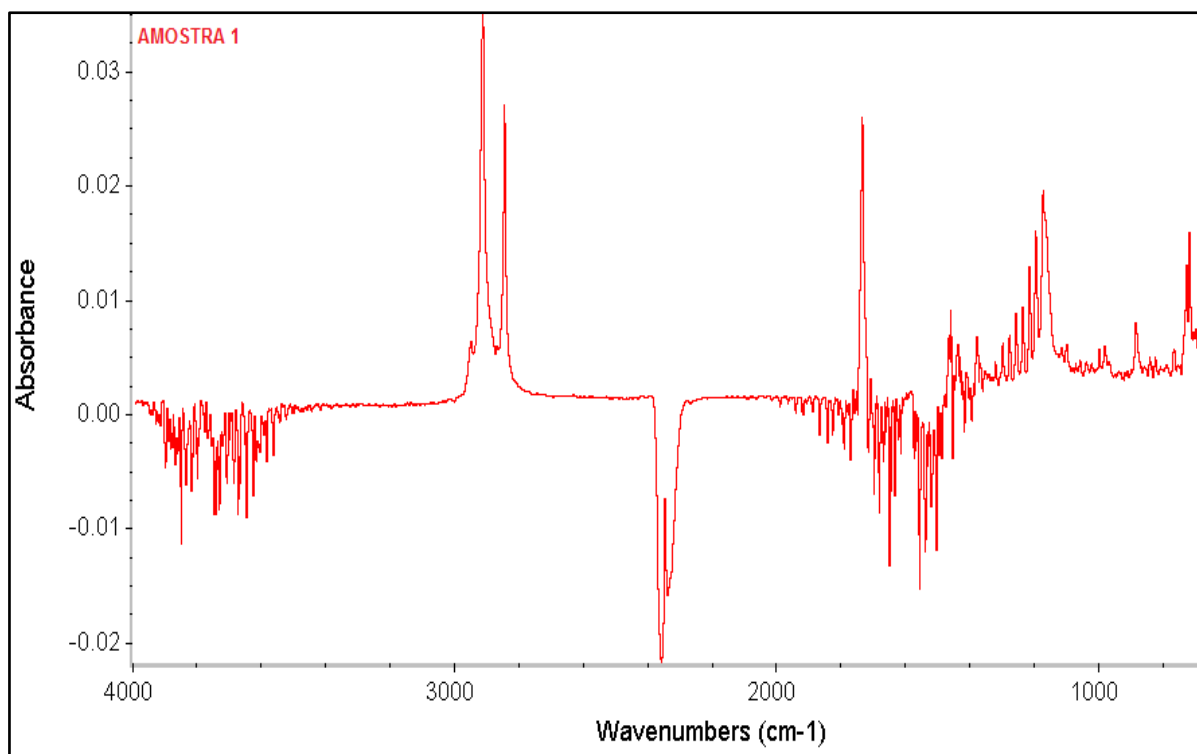


Figura 3.57: Espectro de infravermelho da amostra 1.

A amostra 1 como foi analisada sem pressão o pó não estava uniformemente distribuído sobre o cristal o que fez com que o feixe não conseguisse “penetrar” a amostra para conseguir extrair informações suficiente sobre esta. O espectro recolhido observado refere-se às diferenças de concentração de dióxido de carbono e vapor de água entre o background e a leitura da amostra.

As únicas bandas observadas que poderão ser referentes à amostra por não serem na gama dos compostos referidos anteriormente são as bandas entre os 2800 e 3000 cm^{-1} . Estas bandas têm absorvância muitíssimo baixa (cerca de 0.03). Pelo comprimento de onda apresentado conclui-se que estas são indicativas da presença de bandas de estiramento de grupos metilo e metileno da amostra.

Assim, a análise da amostra 1 mostra a importância de uma distribuição uniforme entre a amostra e a superfície do cristal.

De forma a avaliar como a pressão exercida sobre a amostra contra o cristal influencia o espectro obtido analisou-se a amostra 2 com diferentes pressões e obtiveram-se os espectros da **Figura 3.58**

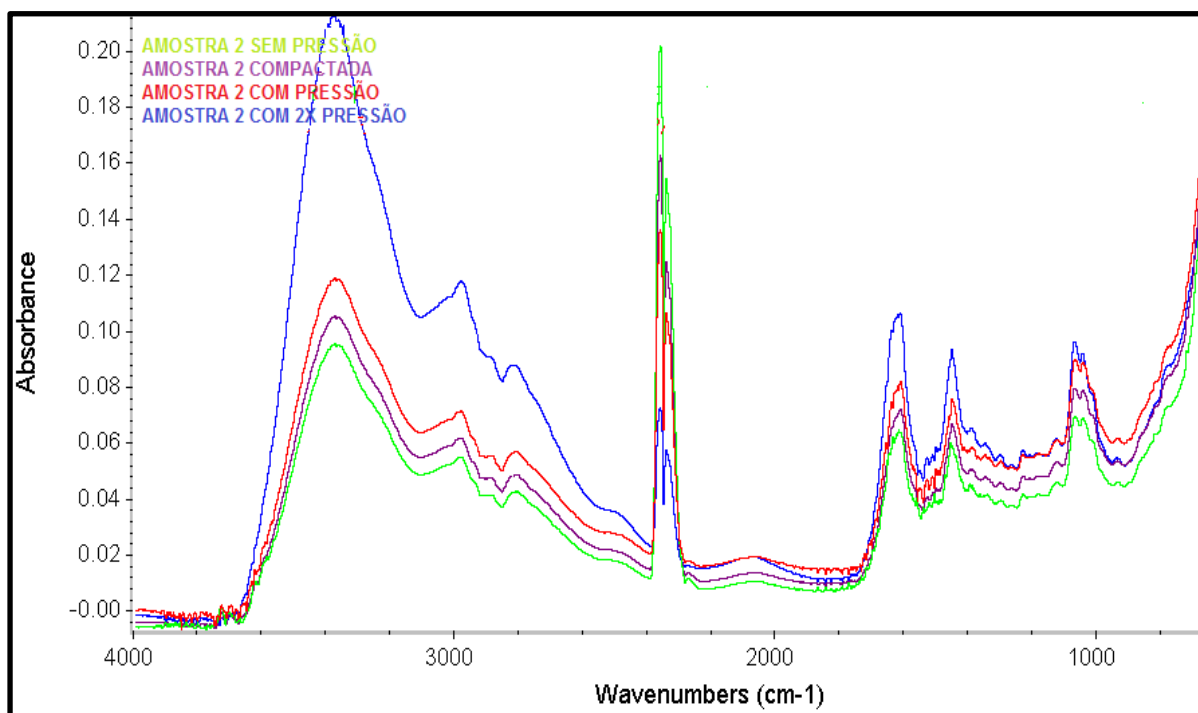


Figura 3.58: Espectros de infravermelho da amostra 2 para diferentes pressões aplicadas.

A amostra 2 foi analisada exercendo diferentes pressões com o MiniGrip. Como a amostra estava em contacto uniforme com o cristal foi possível visualizar bandas de IV. De salientar que mesmo assim a absorvância não é muito grande o que significa que o feixe conseguiu uma reduzida profundidade de penetração.

Observando os espectros da **Figura 3.58** percebe-se que quando maior a pressão aplicada, maior a absorvância medida das bandas. Isto acontece porque quanto mais pressão se aplica sobre a amostra, melhor a sua distribuição sobre a superfície dos cristais e mais o feixe de IV consegue “penetrar” a amostra e recolher mais informações sobre esta.

No espectro desta amostra podemos perceber que não temos bandas de picos específicos de um determinado comprimento de onda. As bandas são muito largas, dando a sensação de que temos várias bandas de comprimento de onda próximo ou semelhante sobrepostas umas com as outras. Daí seria muito difícil por este tipo de técnica conseguir perceber quais os grupos funcionais característicos da amostra porque a amostra é uma mistura de muitas substâncias.

A amostra 3 foi analisada sem pressão e o espectro obtido está apresentado na **Figura 3.59**.

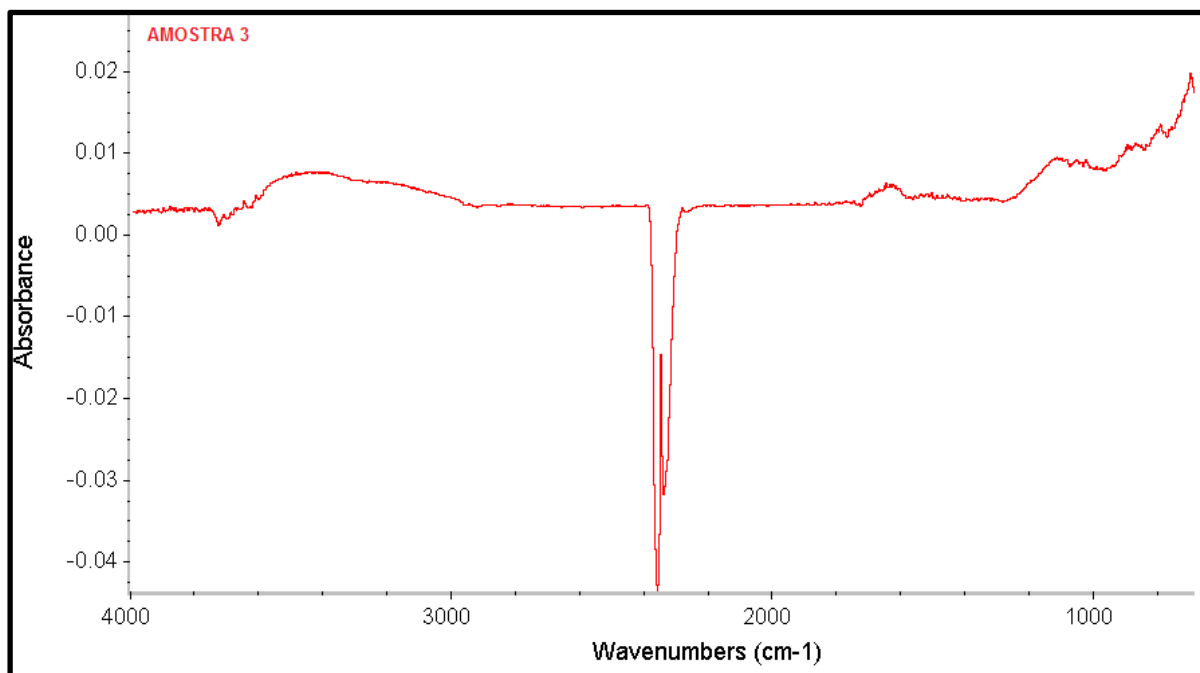


Figura 3.59: Espectro de infravermelho da amostra 3.

As conclusões sobre a amostra 3 são semelhantes às da amostra 1.

A amostra 4 foi analisada com a aplicação de pressão. O espectro obtido pode ser consultado na **Figura 3.60**. Mesmo tendo sido aplicada pressão não foi possível obter o espectro da amostra, sendo as conclusões semelhantes às da amostra 1.

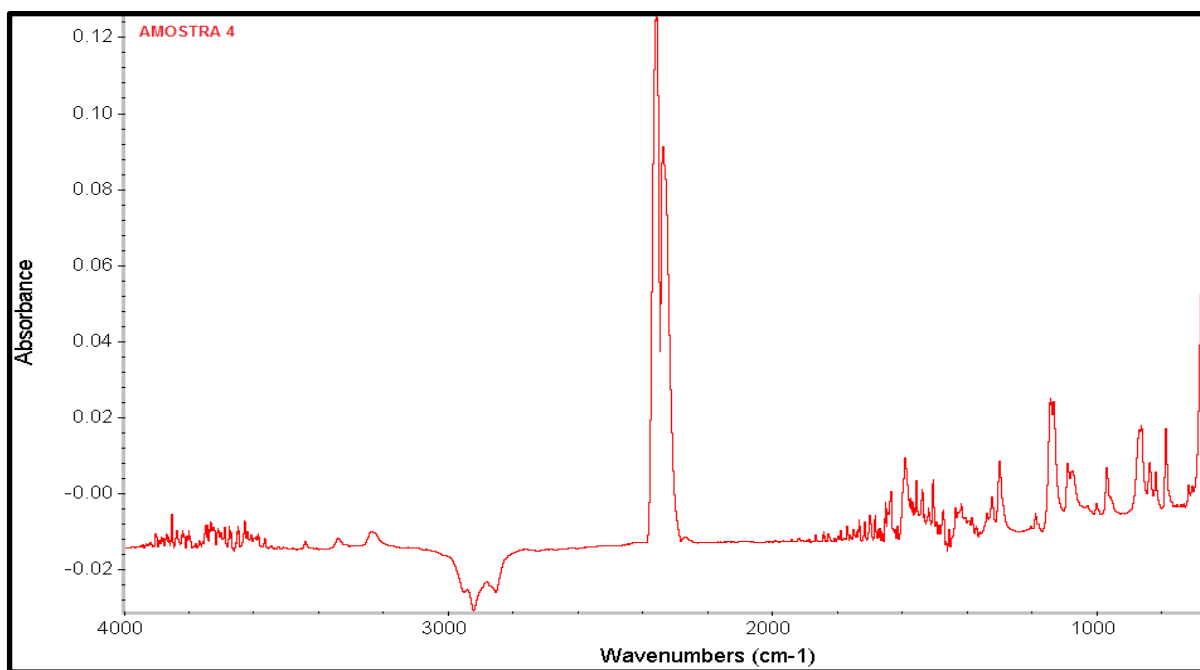


Figura 3.60: Espectro de infravermelho da amostra 4.

A análise do espectro da amostra 4 mostra-nos que mesmo exercendo pressão, nem sempre é possível obter o espectro da amostra utilizando este acessório ATR.

Cristal

Os cristais de Seleneto de Zinco (ZnSe) têm uma dureza inferior às amostras analisadas e por isso as amostras riscam o cristal, tendo mesmo danificado o mesmo. Seria importante para este tipo de amostra utilizar um cristal com maior dureza como por exemplo o de diamante.

O acessório utilizado da Thermo não possui placas com cristal de diamante. Assim para a análise de sólidos e pós seria aconselhável a aquisição de um acessório ATR adequado para este tipo de análise como o *Orbit*. Este acessório é de único-salto e tem com elemento de reflexão um cristal de diamante.

Tendo em conta o tipo de análises que são efectuadas de amostras sólidas e o facto do acessório com cristal de diamante ser muito dispendioso, penso que não seria economicamente proveitoso para o Laboratório fazer esta aquisição. A espectroscopia de infravermelho fornece informação sobre o tipo de vibração e os grupos funcionais presentes mas, por vezes não é fácil, como vemos o exemplo da amostra 2, em misturas muito complexas obter informações exactas por esta técnica.

Em suma, para análise de amostras sólidas e de pós por ATR é necessário que haja uma boa distribuição da amostra sobre o cristal para que o feixe IV consiga “penetrar” a amostra e recolher informação sobre esta. É necessário ter em atenção se a amostra analisada tem uma dureza inferior ao cristal utilizado, caso contrário o cristal poderá ficar danificado. E ainda tipo de análise não é aconselhável para misturas muito complexas pois não se consegue tirar conclusões sobre as bandas observadas.

3.3.6 Análise de amostras desconhecidas

Um dos objectivos do trabalho desenvolvido é a criação de bibliotecas de espectros que auxiliem na análise de amostras desconhecidas da fábrica de forma a poder este estudo ajudar a resolver problemas da produção.

A contaminação de águas da fábrica é um dos problemas que pode ocorrer e é necessário perceber que tipo de produto ou subproduto entrou em contacto com a água no sentido de tentar resolver o problema na sua origem.

No sentido de completar o estudo realizado foi analisada uma destas amostras. Neste caso específico, a amostra analisada é uma água da Fábrica 3 que apresentava duas fases. Uma primeira fase de cerca de 90% da amostra com aspecto de uma emulsão de cor amarelo pálido e uma parte superior de cerca de 10% da amostra com aspecto semelhante a um óleo. Em termos de aspecto exterior a parte inferior da amostra tem uma cor semelhante ao UCO, daí numa primeira análise apenas visual poder-se pensar que a parte inferior seria UCO misturado na água.

No sentido de a espectroscopia FTIR-ATR poder servir como primeiro despiste sobre o conteúdo da amostra analisou-se 1 mililitro da parte superior da amostra (óleo). O espectro de infravermelho obtido está apresentado na **Figura 3.61**.

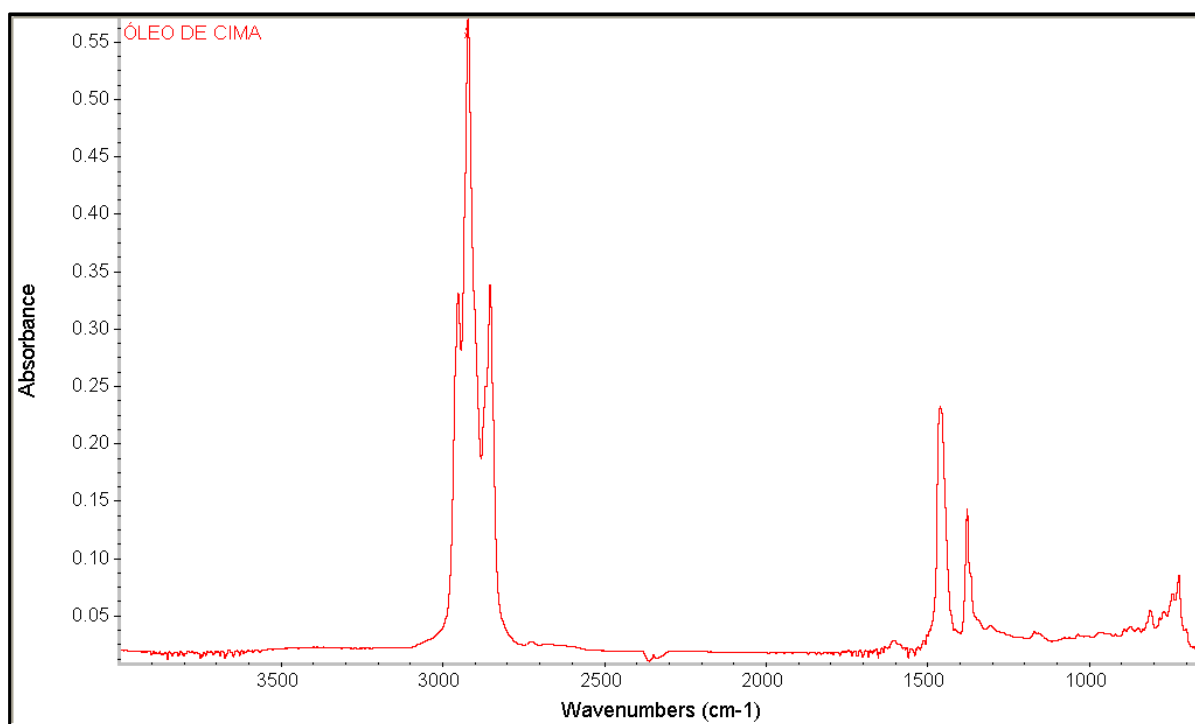


Figura 3.61: Espectro de infravermelho do óleo de cima da amostra desconhecida.

Tendo em conta que esta é uma amostra da Fábrica 3 e que foi criada uma biblioteca apenas com amostras desta Fábrica, fez-se a pesquisa do espectro do óleo (Figura 3.47) nessa biblioteca. Esta pesquisa foi efectuada como descrito em **Materiais e Métodos (2.3.3 Bibliotecas de Espectros)**. O resultado da pesquisa está apresentado na **Figura 3.62**.

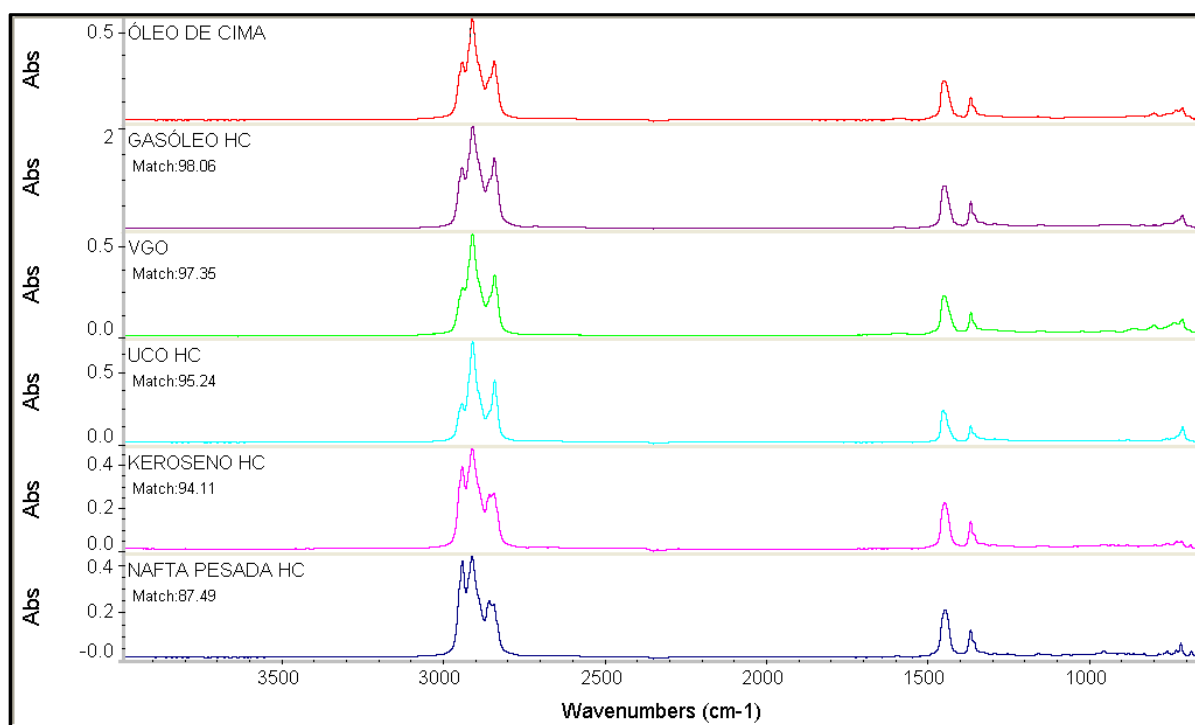


Figura 3.62: Pesquisa do espectro da Figura 3.47 na biblioteca da Fábrica 3.

Pelos resultados apresentados na **Figura 3.62** podemos perceber que o óleo da amostra desconhecida é bastante semelhante ao Gasóleo HC (98.06% de correspondência) e ao VGO (97.35% de correspondência). Assim, por uma primeira análise por espectroscopia de infravermelho conclui-se que o óleo será uma mistura de Gasóleo HC e VGO.

De seguida retirou-se 1 mililitro da parte inferior da amostra e analisou-se, tendo-se obtido o espectro apresentado na **Figura 3.63**.

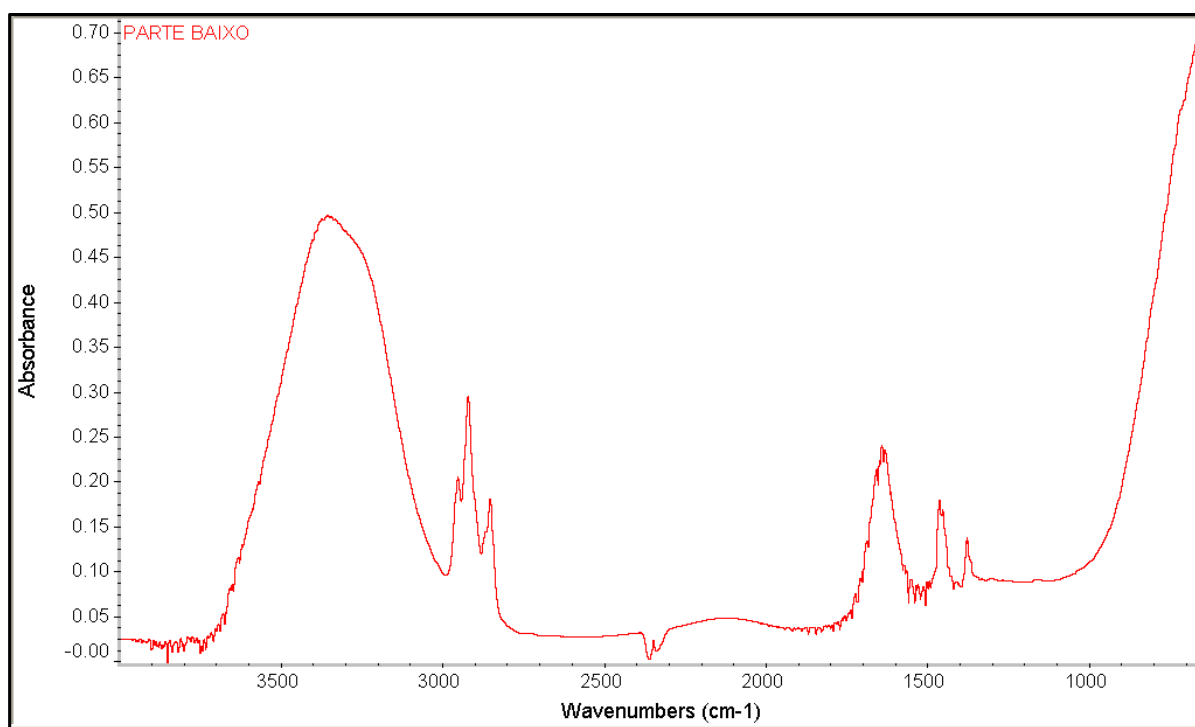


Figura 3.63: Espectro de infravermelho da parte inferior da amostra desconhecida.

No espectro da **Figura 3.63** estão presentes bandas de água e de hidrocarbonetos. As bandas detectadas são semelhantes as já explicitas em **Análise Qualitativa (3.2.2 Análise de amostras de efluentes)**. A **Figura 3.64** mostra o espectro da **Figura 3.63** e o espectro da água de forma a se perceber nitidamente quais as bandas que correspondem às vibrações das ligações da molécula de água e quais as que são de vibrações de hidrocarbonetos.

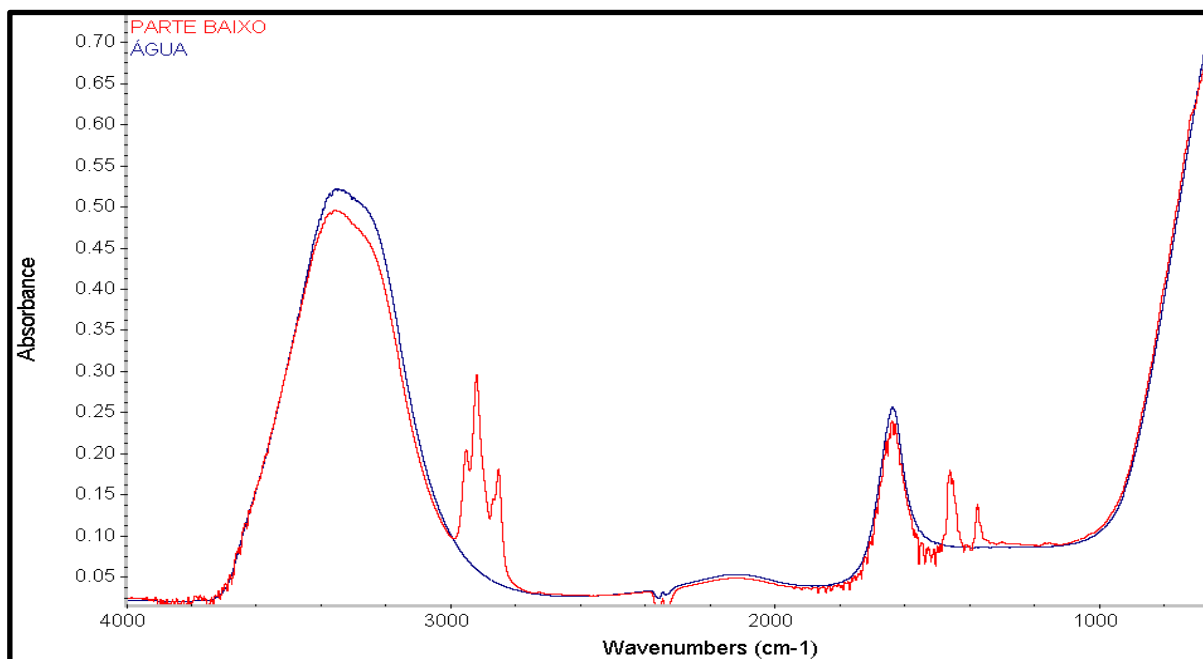


Figura 3.64: Espectro da parte inferior da amostra desconhecida e espectro da água.

Assim, pela análise dos espectros pode-se concluir que a parte inferior da amostra é composta por uma grande percentagem de água, mas também por hidrocarbonetos.

Para analisar apenas os hidrocarbonetos presentes na amostra realizou-se a subtração do espectro da água ao da amostra, tal como descrito em **Materiais e Métodos (2.3.2 Subtração de Espectros)**.

A subtração dos espectros está exemplificada na **Figura 3.65** e o espectro de hidrocarbonetos obtido na **Figura 3.66**.

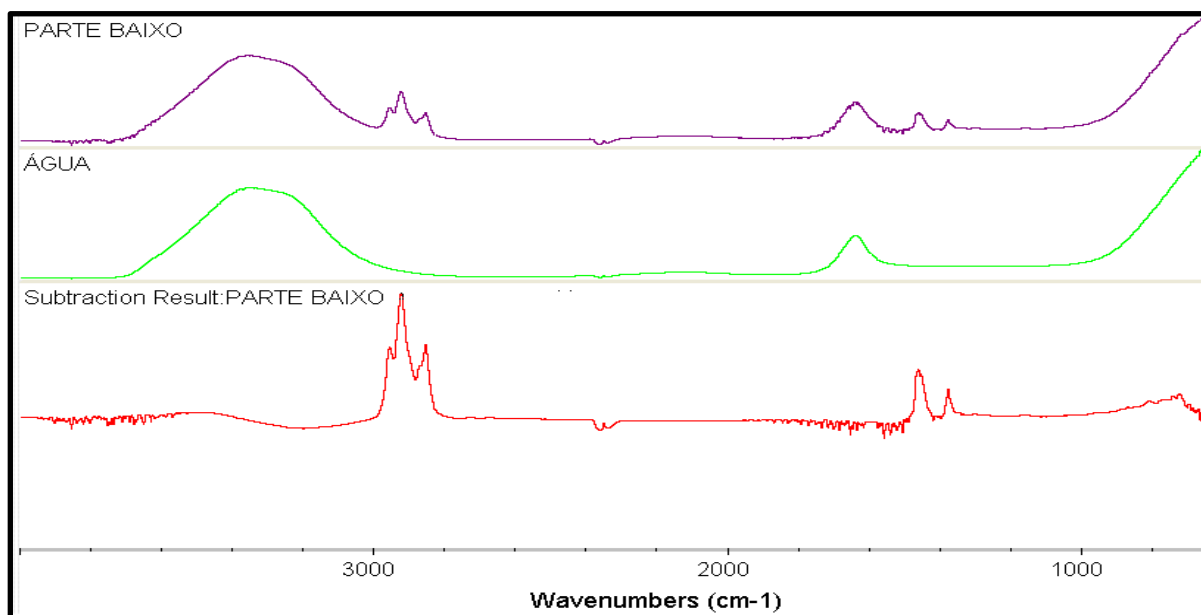


Figura 3.65: Subtração do espectro da água ao espectro da parte inferior da amostra desconhecida.

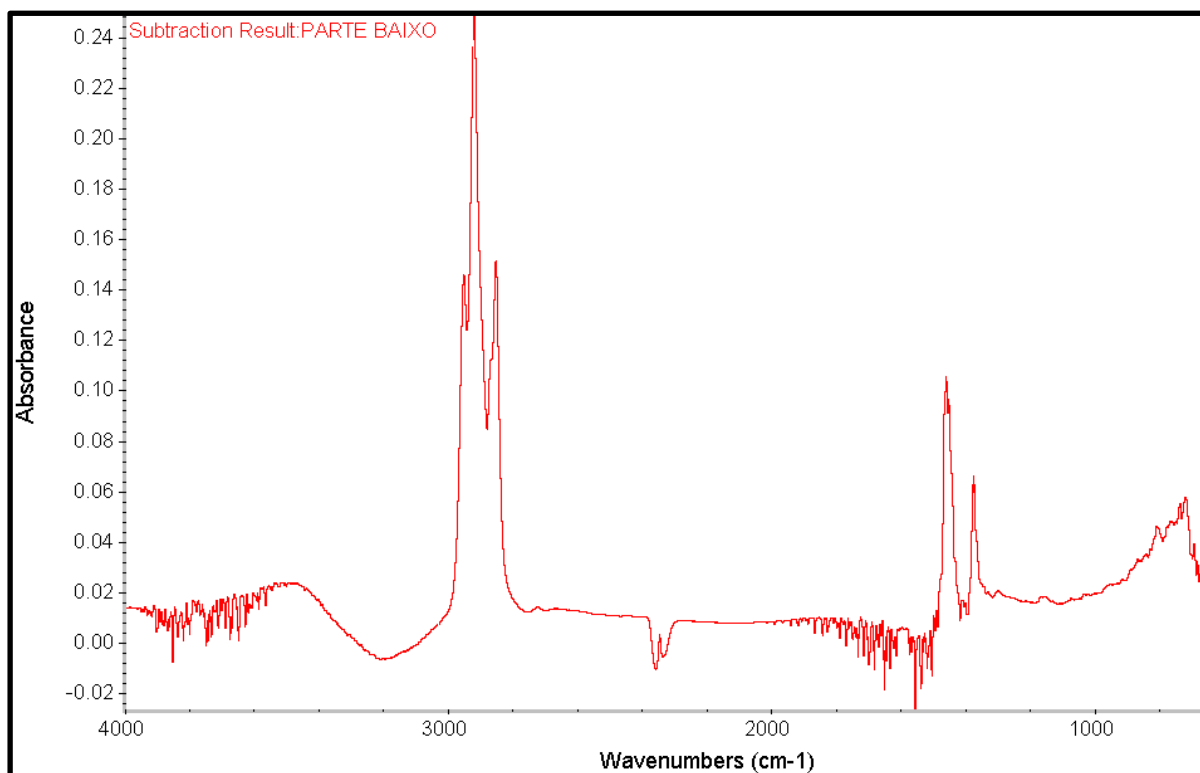


Figura 3.66: Espectro dos hidrocarbonetos da parte inferior da amostra desconhecida.

Quando se aplica a subtração de espectros nem sempre é possível obter um espectro límpido, sem ruído. Isto acontece porque nem sempre temos a mesma quantidade de água e de hidrocarbonetos na amostra. Neste caso não foi possível obter um espectro sem ruído. Este factor vai fazer com que a pesquisa na biblioteca não seja tão simples, não se indo obter correspondências tão boas quanto o desejado. Isto acontece porque as amostras com que comparamos na biblioteca não têm ruído. Toda a zona do espectro da **Figura 3.66** desde os 4000 aos 3000 cm^{-1} e dos 1800 aos 1550 cm^{-1} não vai obter correspondência na biblioteca, pois os espectros da biblioteca têm uma linha base recta nesta gama e não o ruído que observados neste espectro. Daí será espectável que as correspondências obtidas sejam mais baixas do que no óleo de cima da amostra em que tínhamos uma amostra sem ruído.

Novamente pesquisou-se o espectro dos hidrocarbonetos resultados na biblioteca da Fábrica 3 como descrito em **Materiais e Métodos (2.3.3 Bibliotecas de Espectros)**.

Os resultados obtidos estão descritos na **Figura 3.67**.

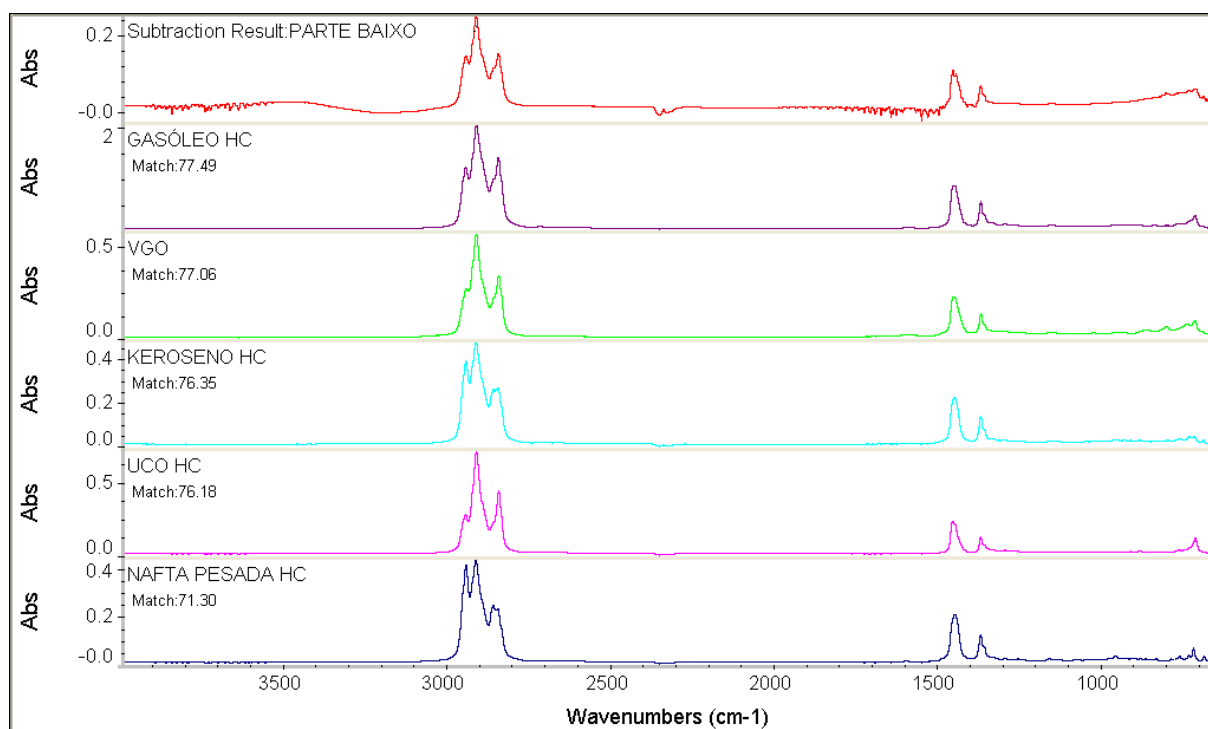


Figura 3.67: Pesquisa do espectro da Figura 3.52 na biblioteca da Fábrica 3.

Tal como previsto as correspondências que obtemos são bastante inferiores às do óleo de cima da amostra desconhecida. Porém como seria espectável os hidrocarbonetos da parte inferior da amostra são mais parecidos em termos de espectroscopia de infravermelho com as mesmas amostras da biblioteca que o óleo de cima, ou seja com o Gasóleo HC (77.49% de correspondência) e com o VGO (77.06% de correspondência).

Assim, a espectroscopia de infravermelha permite-nos pensar que a amostra de água terá sido contaminada por uma mistura de gasóleo HC e VGO, que ao contacto com a água criaram uma emulsão amarelo pálido, havendo parte do óleo que não se misturou e ficou na parte superior da amostra.

Em suma, a espectroscopia FTIR-ATR e os trabalhos desenvolvidos permitem-nos fazer uma primeira análise rápida e prática de amostras desconhecidas que depois complementadas por outras técnicas podem permitir chegar a conclusões finais e exactas sobre a natureza das contaminações desconhecidas e a sua origem.

4. Conclusões

O trabalho realizado teve como objectivo a aplicação de espectroscopia FTIR acoplada a um acessório ATR na caracterização dos produtos petrolíferos obtidas nas unidades processuais da refinaria e implementação de novos métodos de análise utilizando esta técnica.

No que diz respeito à análise de amostras de biodiesel por FTIR-ATR foi possível desenvolver dois métodos de análise quantitativa.

Um primeiro para análise do teor de FAME em gasóleo, que pretende substituir o método implementado de FTIR por transmissão que utiliza como base a norma europeia EN 14078.

O método por ATR foi desenvolvido por base na ASTM D7371 e tem inúmeras vantagens em relação ao anteriormente utilizado. Este método utilizada a análise directa da amostra, não sendo necessário preparação de amostra. Elimina o uso de solventes de diluição o que leva a uma diminuição do custo da análise e elimina as possíveis alterações causadas à amostra pelo solvente e os erros humanos que podem ocorrer na diluição. A limpeza da célula ATR é muito simples e rápida e evita contaminações de amostras seguintes que poderiam ocorrer no método utilizado, pois a célula de transmissão é de difícil limpeza. Em termos práticos tudo isto diminui o tempo de análise de 15 para 3 minutos.

Certos gasóleos podem causar o deslocamento da linha base de quantificação, utilizar apenas um gasóleo na calibração, como é o caso da EN 14078 pode conduzir a problemas nessa quantificação. Por isso, na óptica da qualidade, o método desenvolvido pela ASTM D7371 como utiliza três gasóleos com diversos índices de cetano evita o problema descrito anteriormente. Como explicado no estudo de amostra de biodiesel, a variação da concentração de FAME no gasóleo leva a uma deslocalização do pico do carbonilo. O método da ASTM D7371 evita que isto seja um problema porque utiliza duas áreas de quantificação em vez da altura do pico.

Em suma, a diminuição do tempo de análise e o uso de solvente levam a uma diminuição do custo da análise e a utilização de diferentes gasóleos na calibração e duas zonas de quantificação associadas a um modelo PLS melhora os resultados obtidos.

Por fim, a última grande vantagem da análise por ATR é que permite quantificação de amostra desde 0.00% a 100 % (v/v) ao contrário da EN 14078 que só permite quantificar até 20% (v/v).

Esta última vantagem permitiu a criação de um novo método de quantificação da pureza de amostras de biodiesel que visa a substituição do método de cromatografia a EN 14103. Este método de cromatografia tem diversos problemas associados, como uma má repetibilidade e é uma análise muito demorada que leva cerca de uma hora a ser efectuada. Com todas as vantagens já referidas anteriormente dos métodos com base na ASTM D7371, este novo método permite em três minutos realizar esta análise com obtenção de bons resultados.

A espectroscopia FTIR-ATR foi ainda utilizada na óptica da análise qualitativa para a caracterização dos produtos das unidades processuais. Esta técnica permitiu caracterizar diversas amostras, sendo possível determinar quais os tipos de grupos funcionais presentes e assim perceber qual a composição das amostras em determinados compostos como parafinas, nafténicos, olefinas e aromáticos.

Esta técnica também permite determinar se uma amostra tem água na sua composição através das bandas características deste composto.

Foi possível através da análise de amostras das mais variadas unidades criar bibliotecas de espectros que permite a pesquisa de amostras desconhecidas que possam aparecer na produção.

Mesmo antes de terminar o período de estágio para elaboração desta dissertação foi possível analisar amostras de efluentes com óleo, em que as bibliotecas permitiram determinar a composição do óleo presente na amostra e ainda se analisou uma amostra desconhecida de água contaminada a qual se conseguiu por uma primeira análise concluir quais os compostos da unidade processual em questão mais semelhantes.

Assim, a espectroscopia FTIR-ATR é uma técnica poderosa para a caracterização de produtos petrolíferos e permite determinar uma série de propriedades destes e nomeadamente pode resultar na identificação positiva de amostras desconhecidas.

Porém é importante salientar que todas as técnicas têm as suas limitações e a espectroscopia FTIR não é excepção. No caso do acessório ATR disponível no laboratório este ao contrário do espectável não permite a análise de pós e sólidos pelas razões já referidas nesse capítulo. Assim, com este acessório só foi possível atingir resultados positivos no que diz respeito a amostras líquidas.

A outra grande limitação desta técnica é que não permite a detecção de compostos em pequenas quantidades, como o caso do enxofre e outros componentes das amostras que seria interessante quantificar. Como por ATR o feixe de IV só penetra micrómetros da amostra, este não consegue interagir o suficiente com compostos em quantidades muito pequenas de forma a obter informação vibracional sobre estes.

A espectroscopia de infravermelho poderá ser associada a outras análises para melhor caracterização das amostras. Outras técnicas como a espectroscopia de ressonância nuclear magnética (NMR), a espectroscopia de massa (MS) e a cromatografia podem obter informações sobre os grupos funcionais das moléculas e conjugando várias técnicas seria possível uma determinação exacta da composição das amostras.

No futuro, seria interessante também explorar potencialidades da espectroscopia FTIR-ATR que por falta de tempo não foi possível. Estudos como a quantificação do teor de água em amostras de crude, caracterização mais detalhada dos compostos e estudo dos compostos oxigenados são exemplos do que ainda é possível fazer com esta tecnologia.

5. Bibliografia

1. **Speight, James G.** *Handbook of Petroleum Analysis*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 2001.
2. **Energia, Galp.** <http://www.galpenenergia.com/PT/agalpenenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaSines/Paginas/Refinaria-de-Sines.aspx>.
<http://www.galpenenergia.com/PT/Paginas/Home.aspx>. [Online] Galp Energia, Agosto 12, 2013. [Cited: Setembro 1, 2013.]
3. *Dissertação de Mestrado: "Estudo in-vitro dos efeitos do laser Er,Cr:YSGG em tecido ósseo por espectroscopia ATR-FTIR"*. **Benetti, Carolina**. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2010.
4. **Speight, James G.** *The Chemistry and Technology of Petroleum*. New York : Marcel Dekker, Inc, 1999. Third Edition.
5. **Nicolet, Thermo.** *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2011.
6. **Preston, Ben and Harris, Nick.** *Biodiesel Blend Analysis by FT-IR (ASTM D7371 and EN 14078)*. Waltham : PerkinElmer, 2009.
7. **Socrates, George.** *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*. s.l. : John Wiley & Sons. LTD, 2001. Third Edition.
8. **OMNIC.** *Ferramenta "help" do Software*.
9. **Bradley, Dr. Michael S.** *Quantitative Biodiesel Analysis by FT-IR*. s.l. : Thermo Electron Corporation.
10. **Wilks.** *Comparison of EN 14078 and ASTM D7371 Infrared Biodiesel Methods*. East Norwalk : Wilks Enterprise, Inc.
11. **14078, EN.** *Liquid petroleum products - Determination of fatty methyl ester (FAME) content in middle distillates - Infrared spectrometry method*. 2009.
12. **D7371.** *Standard Test Method for Determination of Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) Content in Diesel Fuel Oil Using Mid Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR-PLS Method)*. 2012.
13. **Lin-Vien, Daimay, et al., et al.** *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. s.l. : Academic Press, 1991. First Edition.
14. **14103, EN.** *Determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) e do teor de éster métrico de ácido linolénico*. 2010.

6. Anexos

Anexo 1 - Resultados dos cálculos para preparação dos padrões de calibração e validação da recta de calibração para a determinação de FAME em Gasóleo – ASTM D7371.

Tabela 6.1: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de calibração.

Padrão Número	Solvente	Ys % (v/v)	Xs (mg/ml)	Xs corrigido (mg/ml)	Massa a pesar de FAME (mg)	Massa a pesar de FAME (g)
1	Gasóleo HC	0,00	0,0000	0,0000	0,0	0,0000
2	Gasóleo HC	0,25	2,1900	2,1900	109,5	0,1095
3	Gasóleo HC	0,50	4,3800	4,3800	219,0	0,2190
4	Gasóleo HC	1,00	8,7600	8,7600	438,0	0,4380
5	Gasóleo HC	2,50	21,9000	21,9000	1095,0	1,0950
6	Gasóleo HC	5,00	43,8000	43,8000	2190,0	2,1900
7	Gasóleo HC	7,50	65,7000	65,7000	3285,0	3,2850
8	Gasóleo HC	10,00	87,6000	87,6000	4380,0	4,3800
9	Gasóleo HD	0,00	0,0000	0,0000	0,0	0,0000
10	Gasóleo HD	0,25	2,1900	2,1900	109,5	0,1095
11	Gasóleo HD	0,50	4,3800	4,3800	219,0	0,2190
12	Gasóleo HD	1,00	8,7600	8,7600	438,0	0,4380
13	Gasóleo HD	2,50	21,9000	21,9000	1095,0	1,0950
14	Gasóleo HD	5,00	43,8000	43,8000	2190,0	2,1900
15	Gasóleo HD	7,50	65,7000	65,7000	3285,0	3,2850
16	Gasóleo HD	10,00	87,6000	87,6000	4380,0	4,3800
17	Gasóleo HG	0,00	0,0000	0,0000	0,0	0,0000
18	Gasóleo HG	0,25	2,1900	2,1900	109,5	0,1095
19	Gasóleo HG	0,50	4,3800	4,3800	219,0	0,2190
20	Gasóleo HG	1,00	8,7600	8,7600	438,0	0,4380
21	Gasóleo HG	2,50	21,9000	21,9000	1095,0	1,0950
22	Gasóleo HG	5,00	43,8000	43,8000	2190,0	2,1900
23	Gasóleo HG	7,50	65,7000	65,7000	3285,0	3,2850
24	Gasóleo HG	10,00	87,6000	87,6000	4380,0	4,3800

Tabela 6.2: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de validação da recta de calibração.

Padrão Número	Solvente	Ys (% v/v)	Xs (mg/ml)	Xs corrigido (mg/ml)	Massa a pesar de FAME (mg)	Massa a pesar de FAME (g)
1	Gasóleo RE	2,00	17,5400	17,5400	877,0	0,8770
2	Gasóleo RE	8,50	74,5450	74,5450	3727,3	3,7273

Tabela 6.3: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem volúmica real de FAME nos padrões de calibração.

Padrão Número	Solvente	Massa pesada de FAME (g)	Massa pesada de FAME (mg)	Xs corrigido (mg/ml)	Xs (mg/ml)	Ys real% (v/v)
1	Gasóleo HC	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,00
2	Gasóleo HC	0,1533	153,3	3,0660	3,1	0,35
3	Gasóleo HC	0,2309	230,9	4,6180	4,6	0,53
4	Gasóleo HC	0,4524	452,4	9,0480	9,0	1,03
5	Gasóleo HC	1,1081	1108,1	22,1620	22,2	2,53
6	Gasóleo HC	2,2095	2209,5	44,1900	44,2	5,04
7	Gasóleo HC	3,3269	3326,9	66,5380	66,5	7,60
8	Gasóleo HC	4,4281	4428,1	88,5620	88,6	10,11
9	Gasóleo HD	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,00
10	Gasóleo HD	0,1135	113,5	2,2700	2,3	0,26
11	Gasóleo HD	0,2199	219,9	4,3980	4,4	0,50
12	Gasóleo HD	0,4598	459,8	9,1960	9,2	1,05
13	Gasóleo HD	1,0580	1058,0	21,1600	21,2	2,42
14	Gasóleo HD	2,1868	2186,8	43,7360	43,7	4,99
15	Gasóleo HD	3,2949	3294,9	65,8980	65,9	7,52
16	Gasóleo HD	4,3951	4395,1	87,9020	87,9	10,03
17	Gasóleo HG	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,00
18	Gasóleo HG	0,1429	142,9	2,8580	2,9	0,33
19	Gasóleo HG	0,2456	245,6	4,9120	4,9	0,56
20	Gasóleo HG	0,4462	446,2	8,9240	8,9	1,02
21	Gasóleo HG	1,1198	1119,8	22,3960	22,4	2,56
22	Gasóleo HG	2,2426	2242,6	44,8520	44,9	5,12
23	Gasóleo HG	3,2987	3298,7	65,9740	66,0	7,53
24	Gasóleo HG	4,4470	4447,0	88,9400	88,9	10,15

Tabela 6.4: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem volúmica real de FAME nos padrões de validação da recta de calibração.

Padrão Número	Solvente	Massa pesada de FAME (g)	Massa pesada de FAME (mg)	Xs corrigido (mg/ml)	Xs (mg/ml)	Ys real (% v/v)
1	Gasóleo RE	0,90	895,1000	17,9020	17,9020	2,0413
2	Gasóleo RE	3,81	3807,4000	76,1480	76,1480	8,6828

Anexo 2 – Resultados dos cálculos para preparação dos padrões de calibração e validação da recta de calibração para a determinação da pureza do biodiesel – ASTM D7371 modificada.

Tabela 6.5: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de calibração.

Padrão Número	Solvente	Massa de FAME a pesar (g)	Massa de Gasóleo a pesar (g)	Massa Total pesada (g)	% (m/m) de FAME
1	Gasóleo HC	16,0000	4,0000	20,0000	80,00
2	Gasóleo HC	18,0000	2,0000	20,0000	90,00
3	Gasóleo HC	19,0000	1,0000	20,0000	95,00
4	Gasóleo HC	33,0000	1,0200	34,0200	97,00
5	Gasóleo HC	39,6000	0,4000	40,0000	99,00
6	Gasóleo HC	80,0000	0,1590	80,1590	99,80
7	Gasóleo HC	1,0000	0,0000	1,0000	100,00
8	Gasóleo HD	16,0000	4,0000	20,0000	80,00
9	Gasóleo HD	18,0000	2,0000	20,0000	90,00
10	Gasóleo HD	19,0000	1,0000	20,0000	95,00
11	Gasóleo HD	33,0000	1,0200	34,0200	97,00
12	Gasóleo HD	39,6000	0,4000	40,0000	99,00
13	Gasóleo HD	80,0000	0,1590	80,1590	99,80
14	Gasóleo HD	1,0000	0,0000	1,0000	100,00
15	Gasóleo HG	4,0000	1,0000	5,0000	80,00
16	Gasóleo HG	9,0000	1,0000	10,0000	90,00
17	Gasóleo HG	9,5000	0,5000	10,0000	95,00
18	Gasóleo HG	16,1500	0,5000	16,6500	97,00
19	Gasóleo HG	19,8000	0,2000	20,0000	99,00
20	Gasóleo HG	50,0000	0,1000	50,1000	99,80
21	Gasóleo HG	1,0000	0,0000	1,0000	100,00

Tabela 6.6: Resultados dos cálculos efectuados para a preparação de padrões de validação da recta de calibração.

Padrão Número	Solvente	Massa de FAME a pesar (g)	Massa de Gasóleo a pesar (g)	Massa Total pesada (g)	% (m/m) de FAME
1	Gasóleo RE	14,6700	2,0000	16,6700	88,00%
2	Gasóleo RE	49,0000	1,0000	50,0000	98,00%

Tabela 6.7: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem mássica real de FAME nos padrões de calibração.

Padrão Número	Solvente	Massa de FAME a pesar (g)	Massa de Gasóleo a pesar (g)	Massa Total pesada (g)	% (m/m) de FAME
1	Gasóleo HC	16,0064	4,0161	20,0225	79,94%
2	Gasóleo HC	18,0059	2,0574	20,0633	89,75%
3	Gasóleo HC	18,9953	1,0788	20,0741	94,63%
4	Gasóleo HC	33,0563	1,0760	34,1323	96,85%
5	Gasóleo HC	39,6051	0,4068	40,0119	98,98%
6	Gasóleo HC	80,1107	0,1786	80,2893	99,78%
7	Gasóleo HC	1,0000	0,0000	1,0000	100,00%
8	Gasóleo HD	16,0112	4,0105	20,0217	79,97%
9	Gasóleo HD	18,0006	2,0011	20,0017	90,00%
10	Gasóleo HD	18,9892	1,0499	20,0391	94,76%
11	Gasóleo HD	33,0214	1,0182	34,0396	97,01%
12	Gasóleo HD	39,6072	0,3996	40,0068	99,00%
13	Gasóleo HD	80,0035	0,1611	80,1646	99,80%
14	Gasóleo HD	1,0000	0,0000	1,0000	100,00%
15	Gasóleo HG	3,9989	1,0117	5,0106	79,81%
16	Gasóleo HG	8,9884	1,0059	9,9943	89,94%
17	Gasóleo HG	9,5135	0,5107	10,0242	94,91%
18	Gasóleo HG	16,1464	0,5168	16,6632	96,90%
19	Gasóleo HG	19,8046	0,2148	20,0194	98,93%
20	Gasóleo HG	50,0324	0,1132	50,1456	99,77%
21	Gasóleo HG	1,0000	0,0000	1,0000	100,00%

Tabela 6.8: Resultados dos cálculos para a determinação da percentagem mássica real de FAME nos padrões de validação da recta de calibração.

Padrão Número	Solvente	Massa de FAME a pesar (g)	Massa de Gasóleo a pesar (g)	Massa Total pesada (g)	% (m/m) de FAME
1	Gasóleo RE	14,6806	2,0100	16,6906	87,96%
2	Gasóleo RE	49,0010	1,0164	50,0174	97,97%

Anexo 3 – Análise de amostras de biodiesel

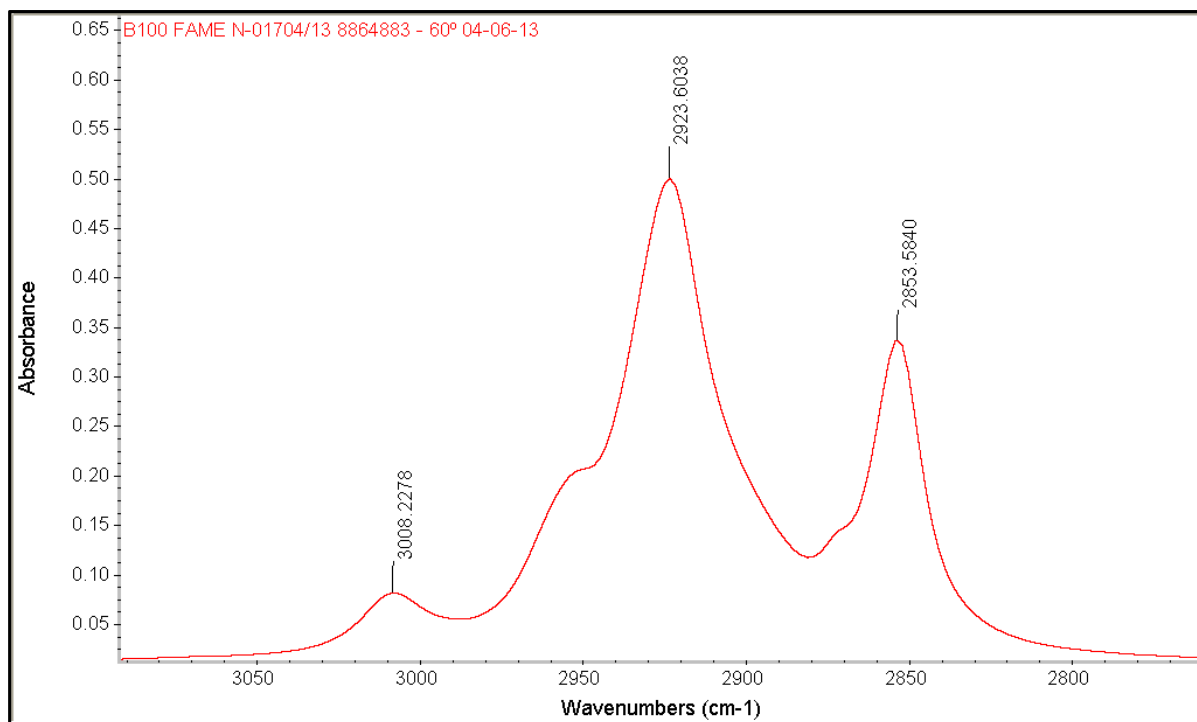


Figura 6.1: Ampliação do espectro IV de biodiesel vegetal da gama dos 3050 aos 2800 cm^{-1} .

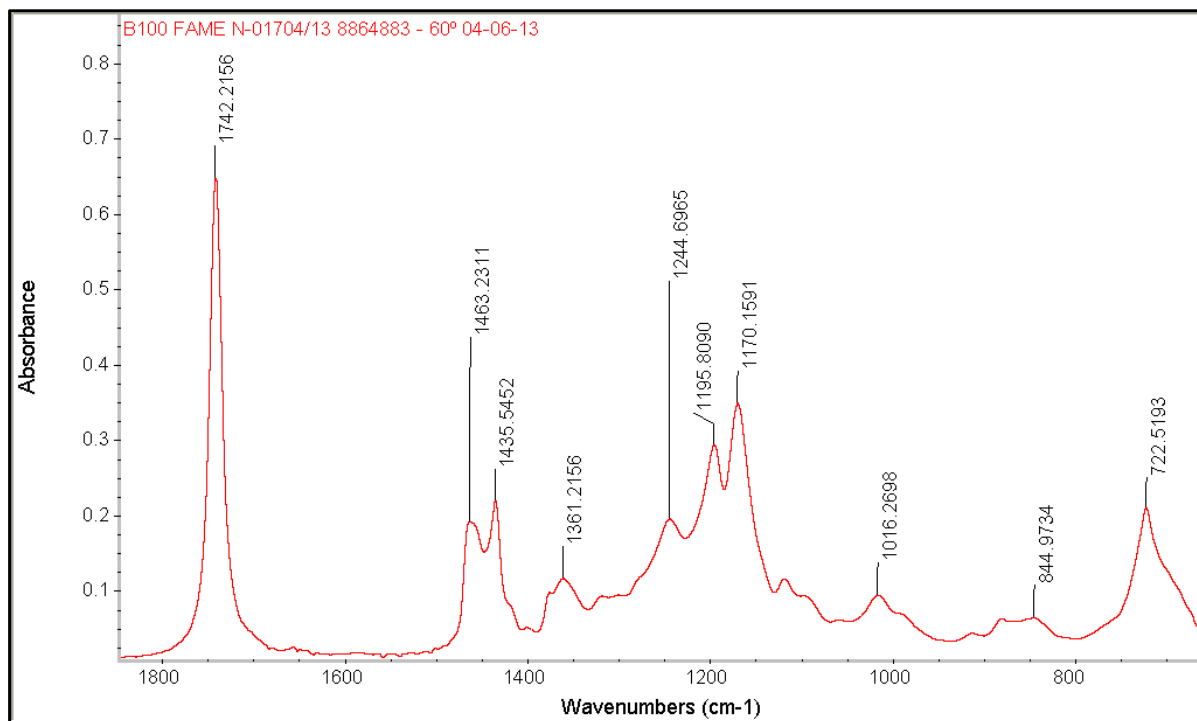


Figura 6.2: Ampliação do espectro IV de biodiesel vegetal da gama dos 1800 aos 650 cm^{-1} .

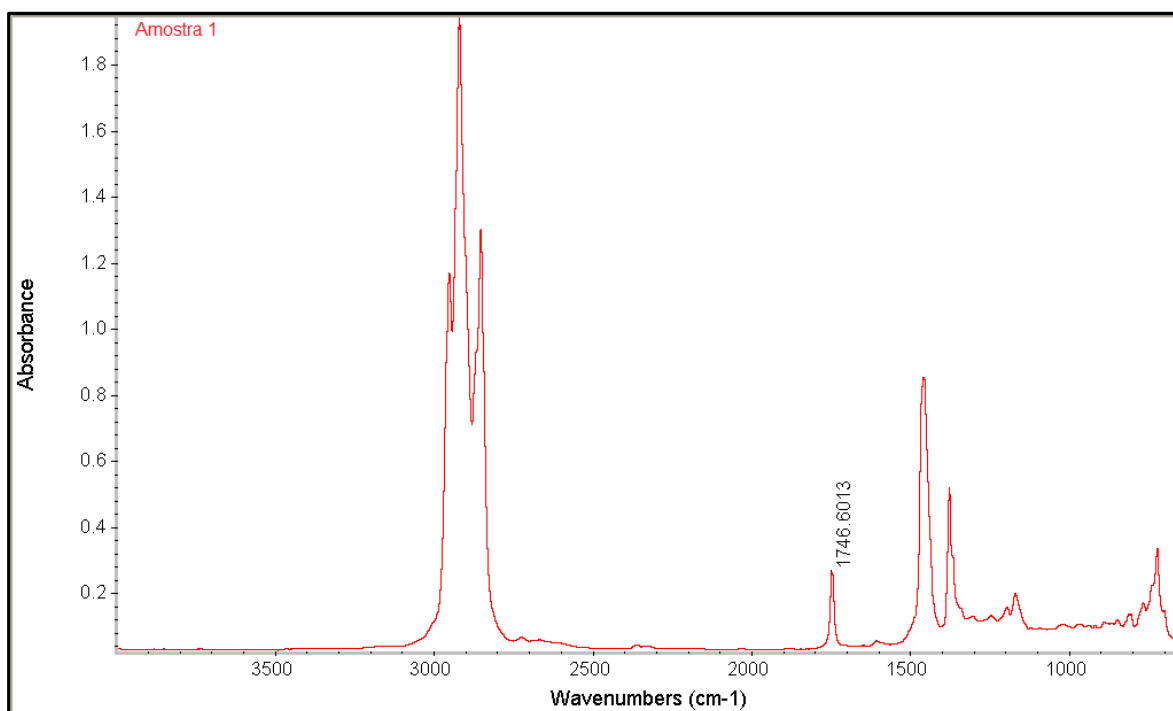


Figura 6.3: Espectro de biodiesel com identificação do comprimento de onda do grupo carbonilo da Amostra 1.

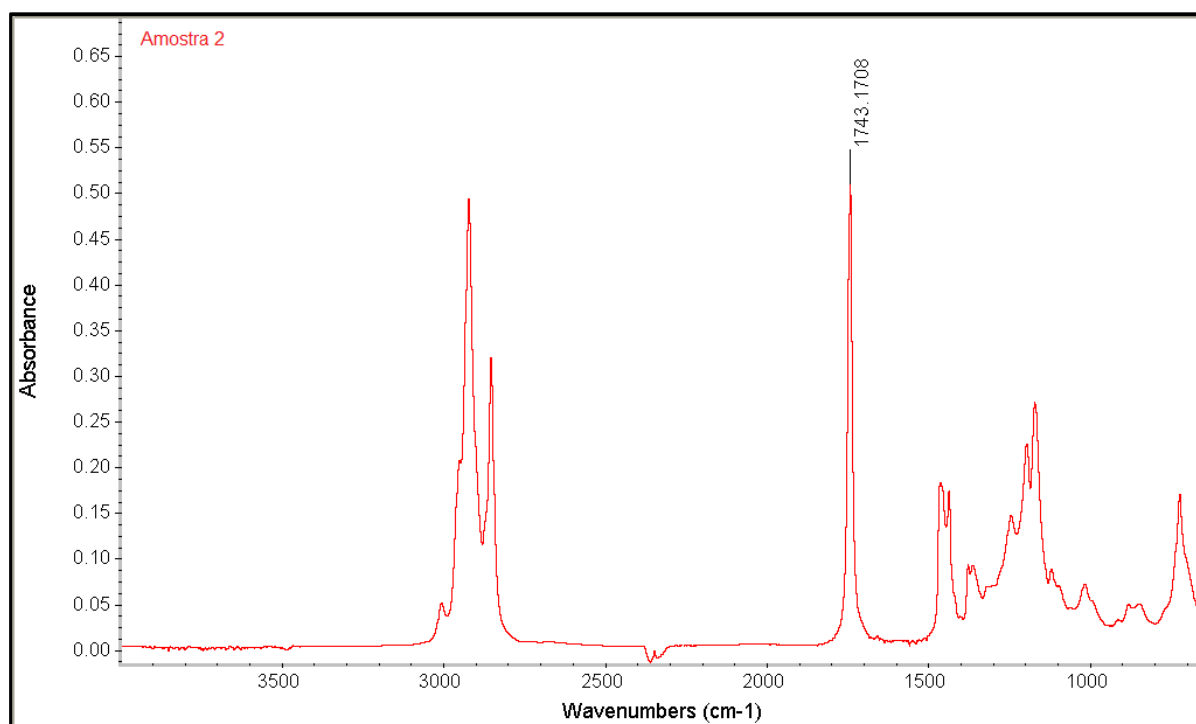


Figura 6.4: Espectro de biodiesel com identificação do comprimento de onda do grupo carbonilo da Amostra 2.

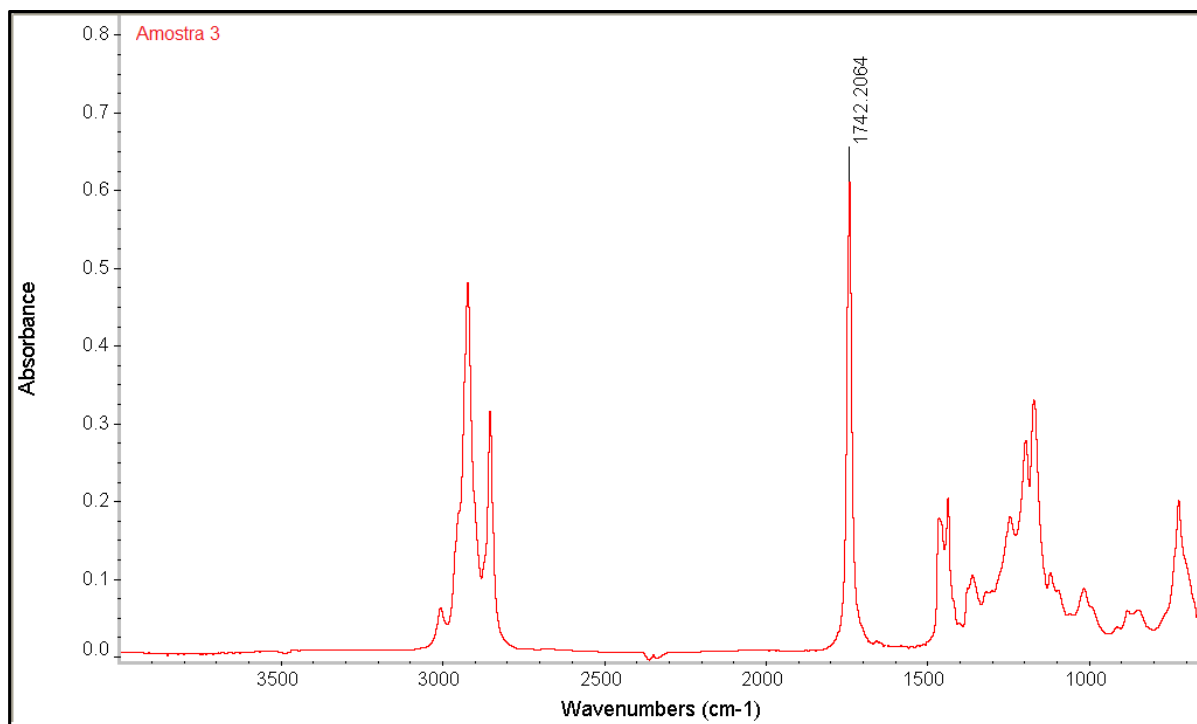


Figura 6.5: Espectro de biodiesel com identificação do comprimento de onda do grupo carbonilo da Amostra 3.

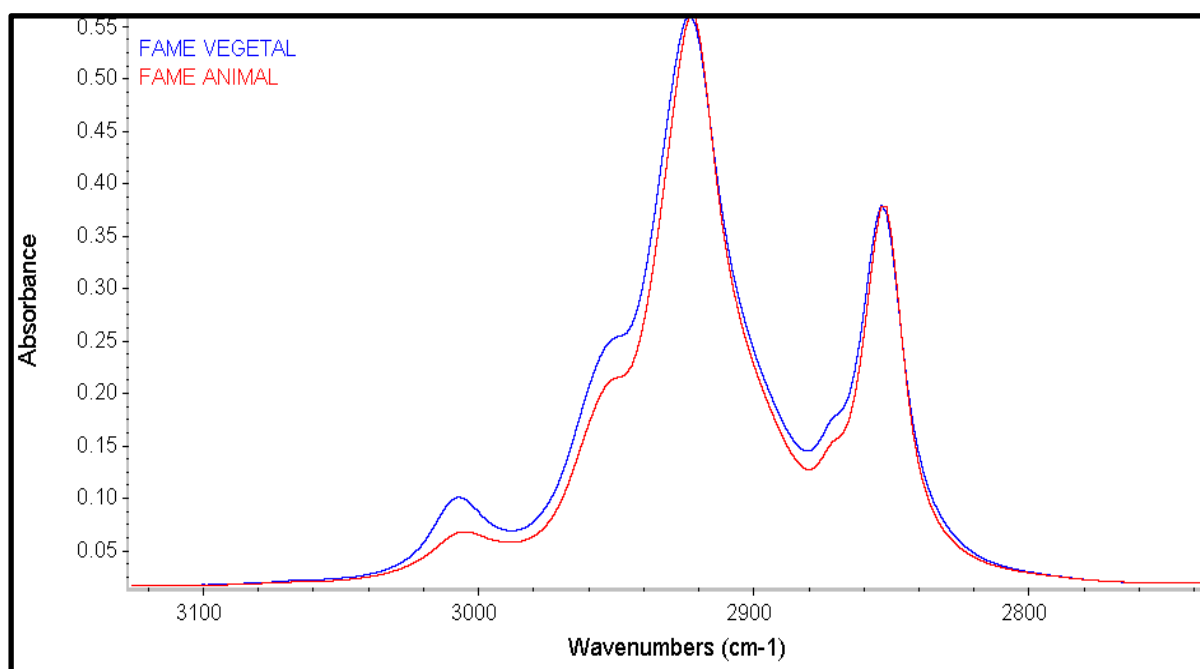


Figura 6.6: Ampliação da zona dos 3100 aos 2800 cm^{-1} dos espectros de biodiesel vegetal e animal.

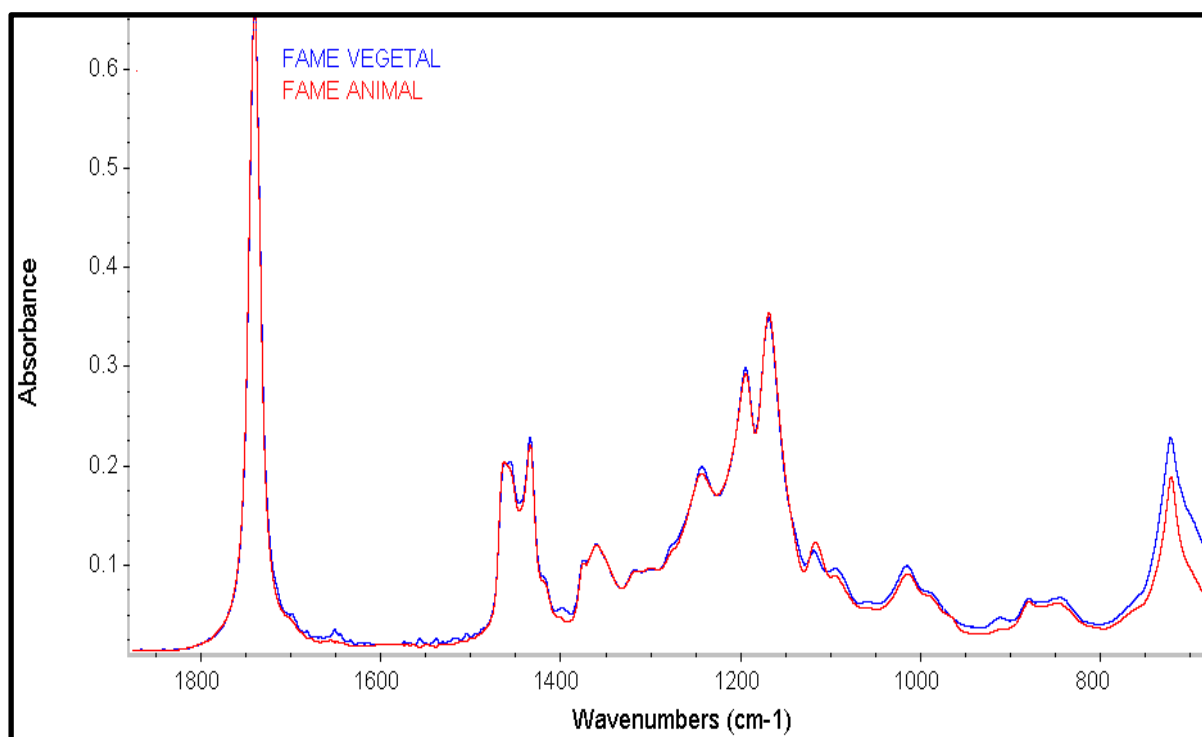


Figura 6.7: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm^{-1} dos espectros de biodiesel vegetal e animal.

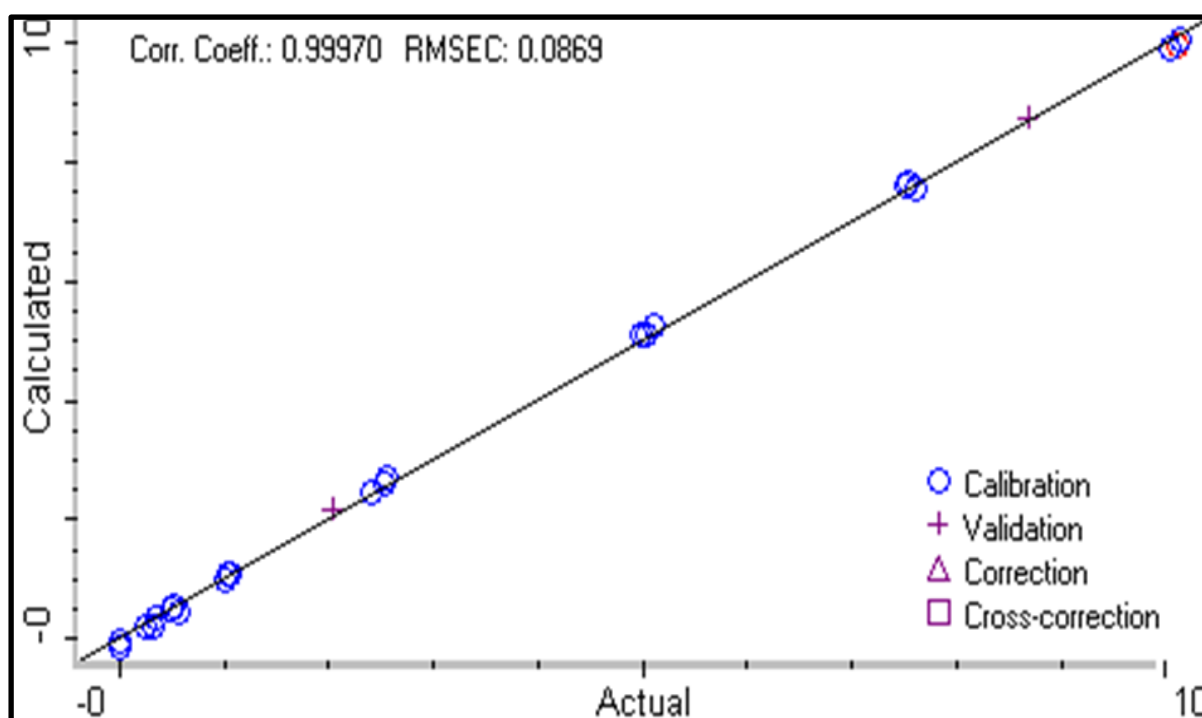
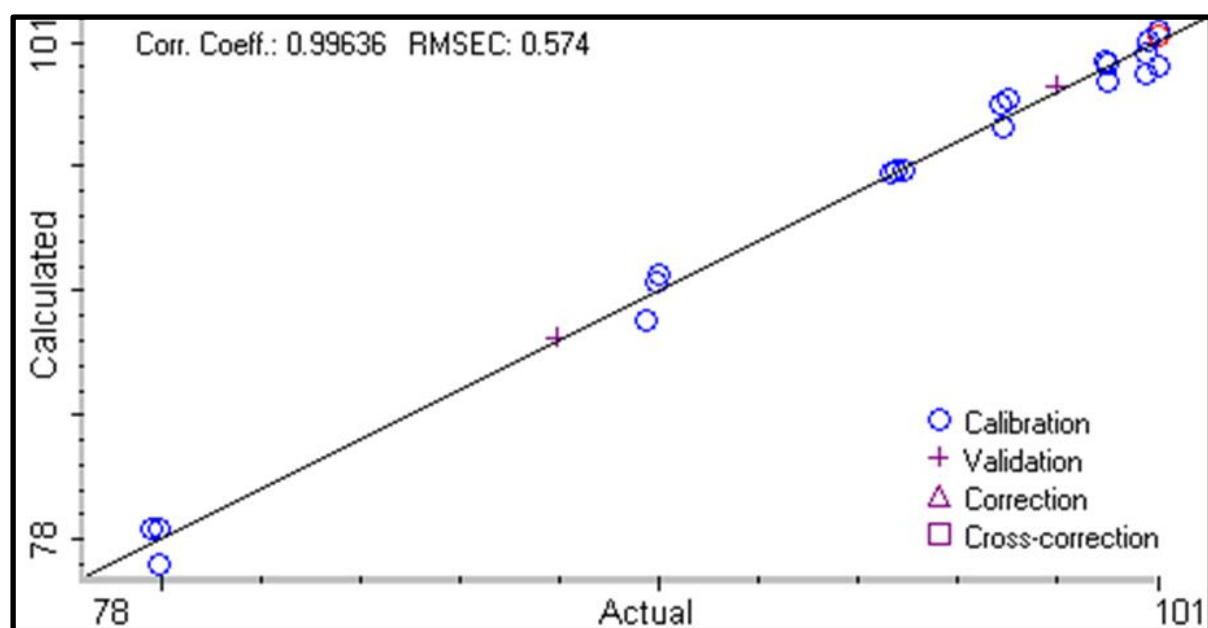


Figura 6.8: Recta de calibração da quantificação de FAME em gasóleo – ASTM D7371



Anexo 4 – Amostras por família de produtos

4.1 Crude

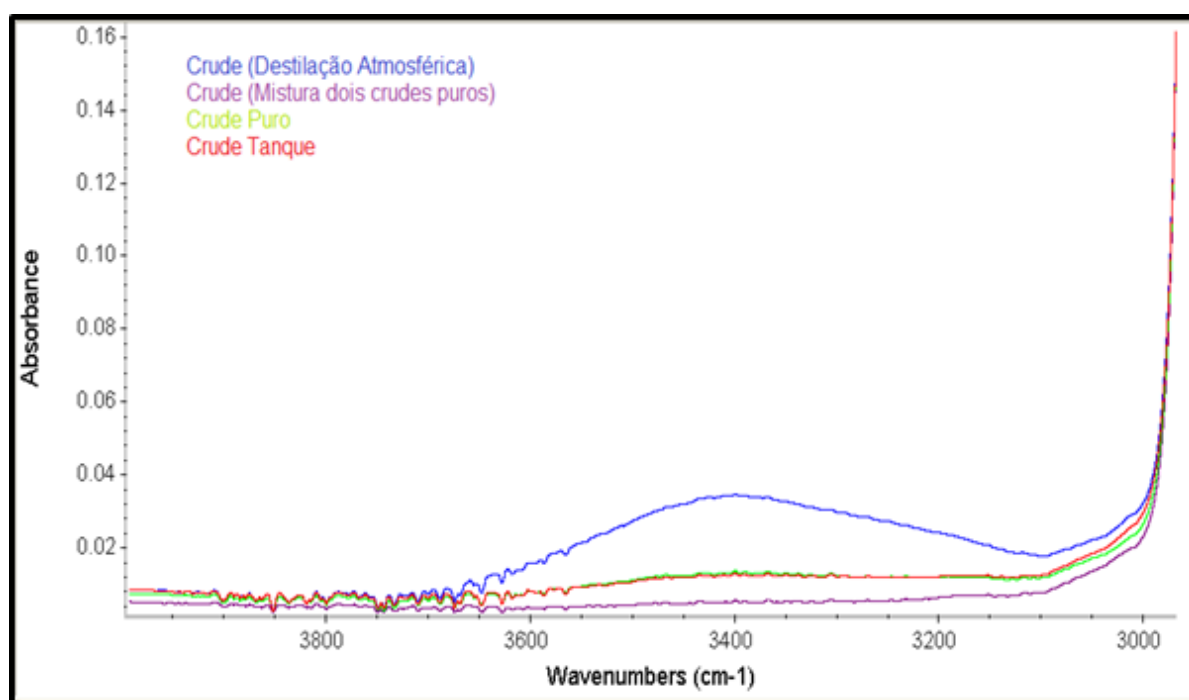


Figura 6.10: Ampliação da zona dos 3800 aos 3000 cm^{-1} das amostras de crude.

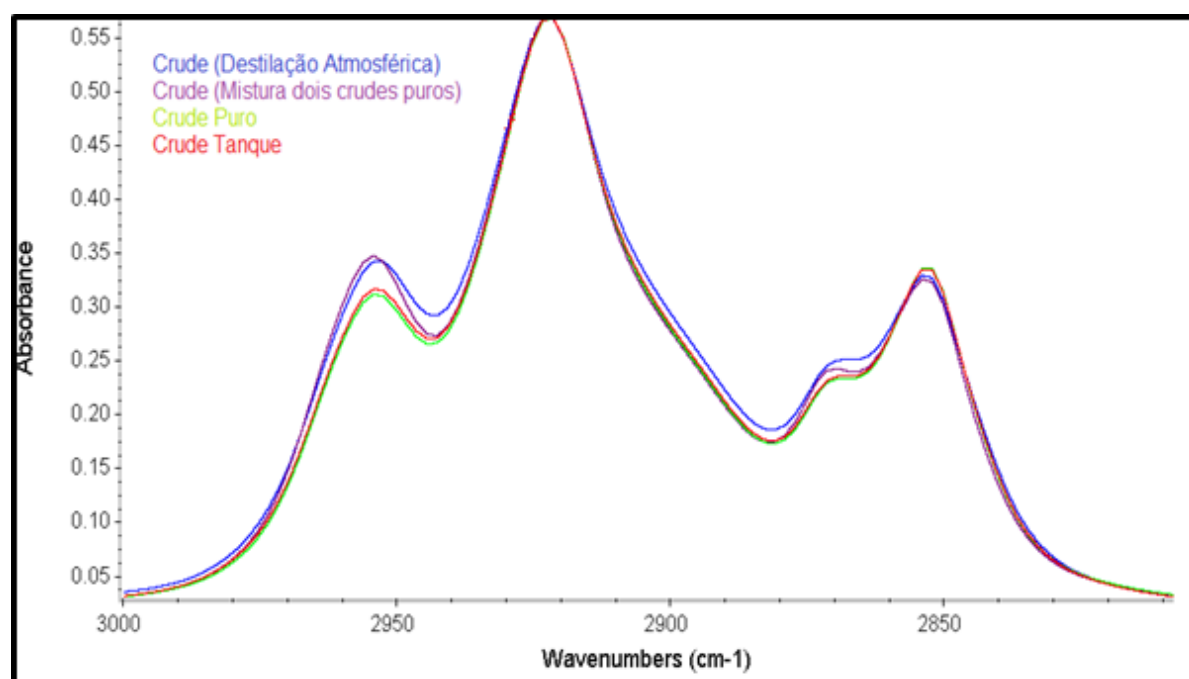


Figura 6.11: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} das amostras de crude.

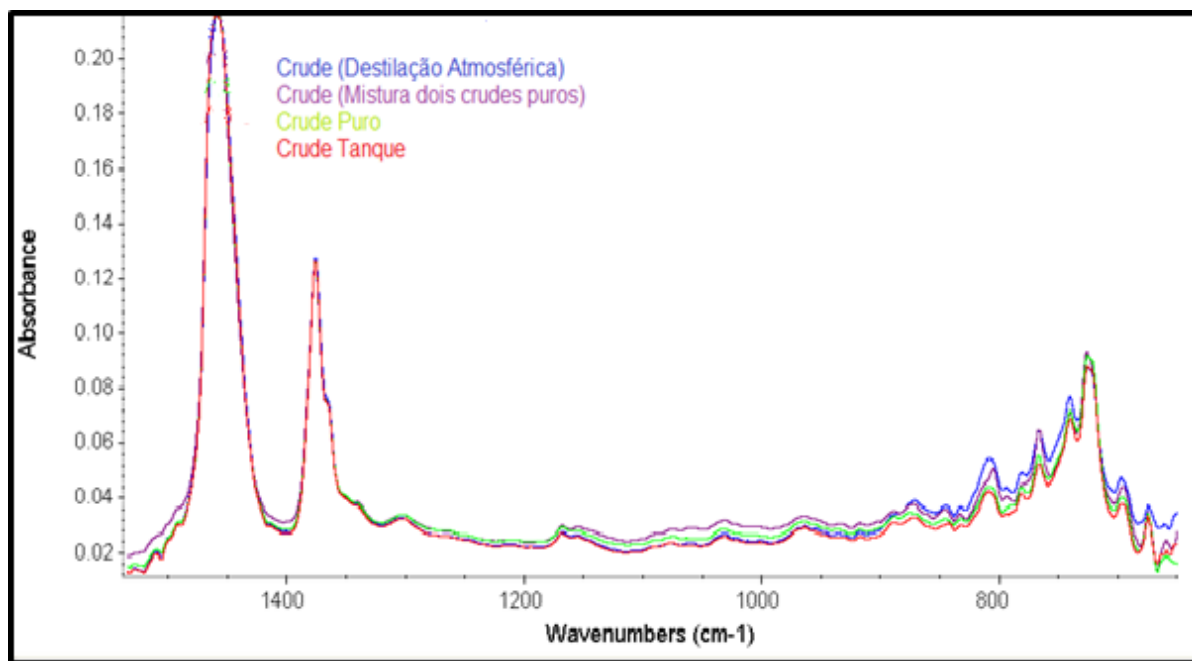


Figura 6.12: Ampliação da zona dos 1500 aos 650 cm^{-1} das amostras de crude.

4.2 Nafta

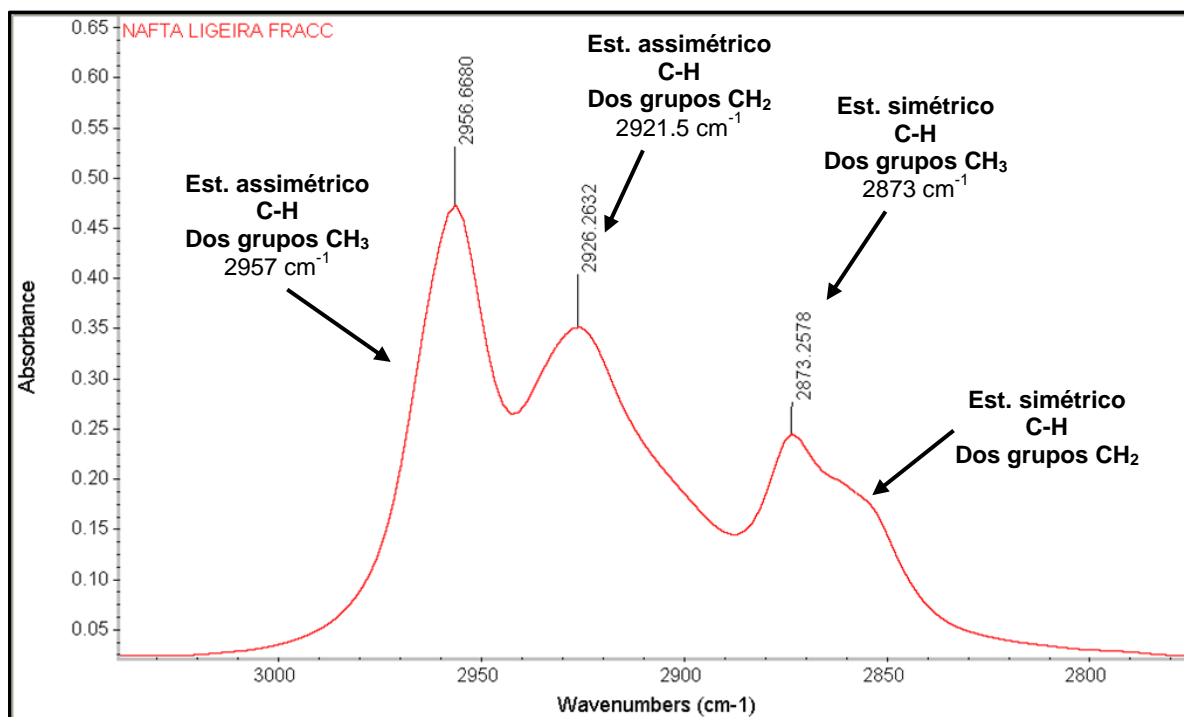


Figura 6.13: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm^{-1} da nafta ligeira do fracionamento.

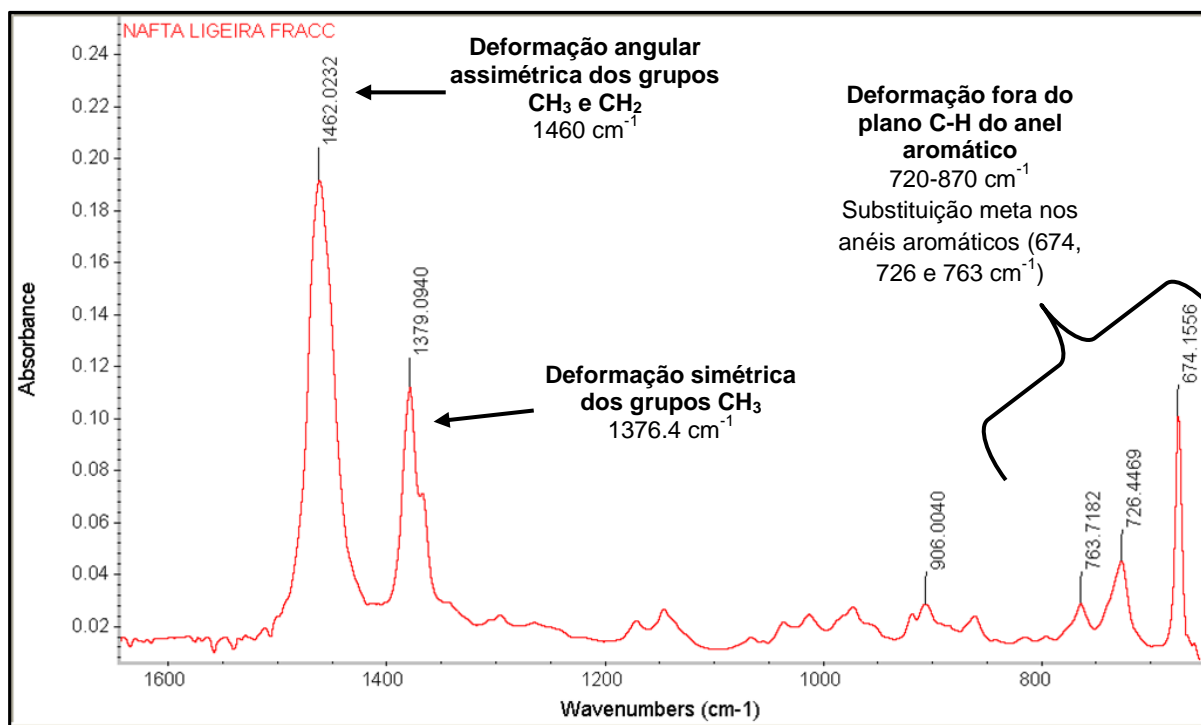


Figura 6.14: Ampliação da zona dos $1600-650 \text{ cm}^{-1}$ da nafta ligeira do fraccionamento.

A partir daqui, as amostras que não têm os grupos vibracionais identificados é porque são semelhantes aos analisados anteriormente.

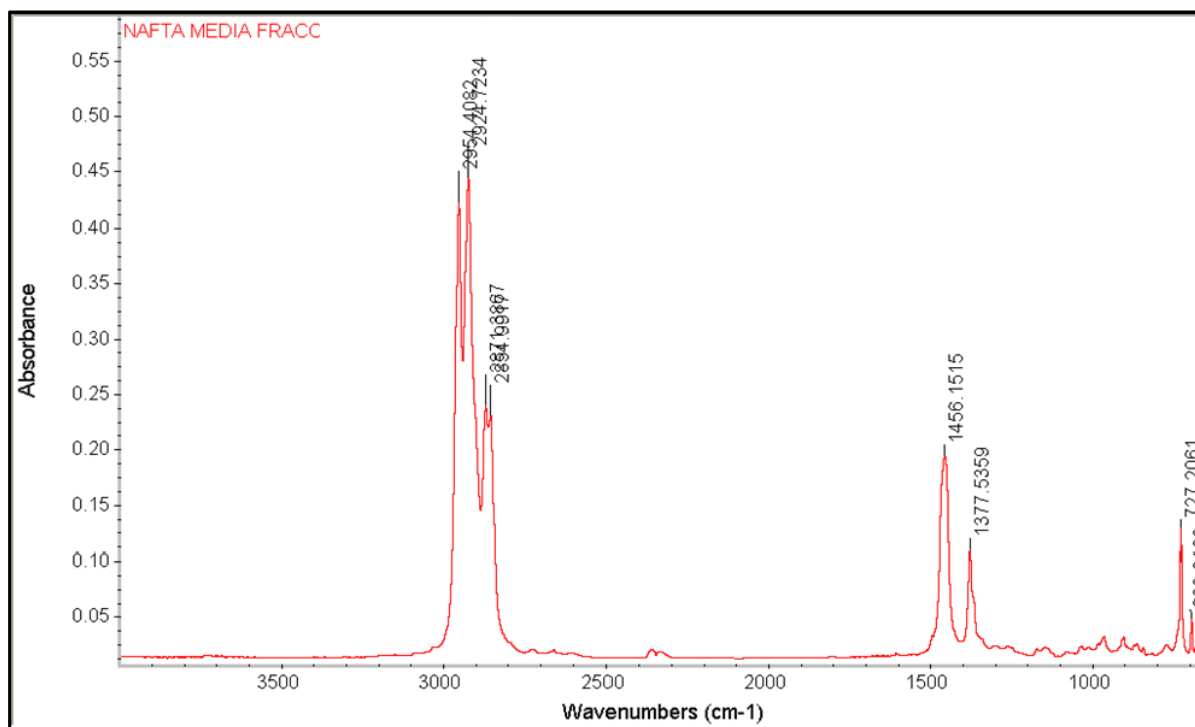


Figura 6.15: Espectro da nafta média do fraccionamento.

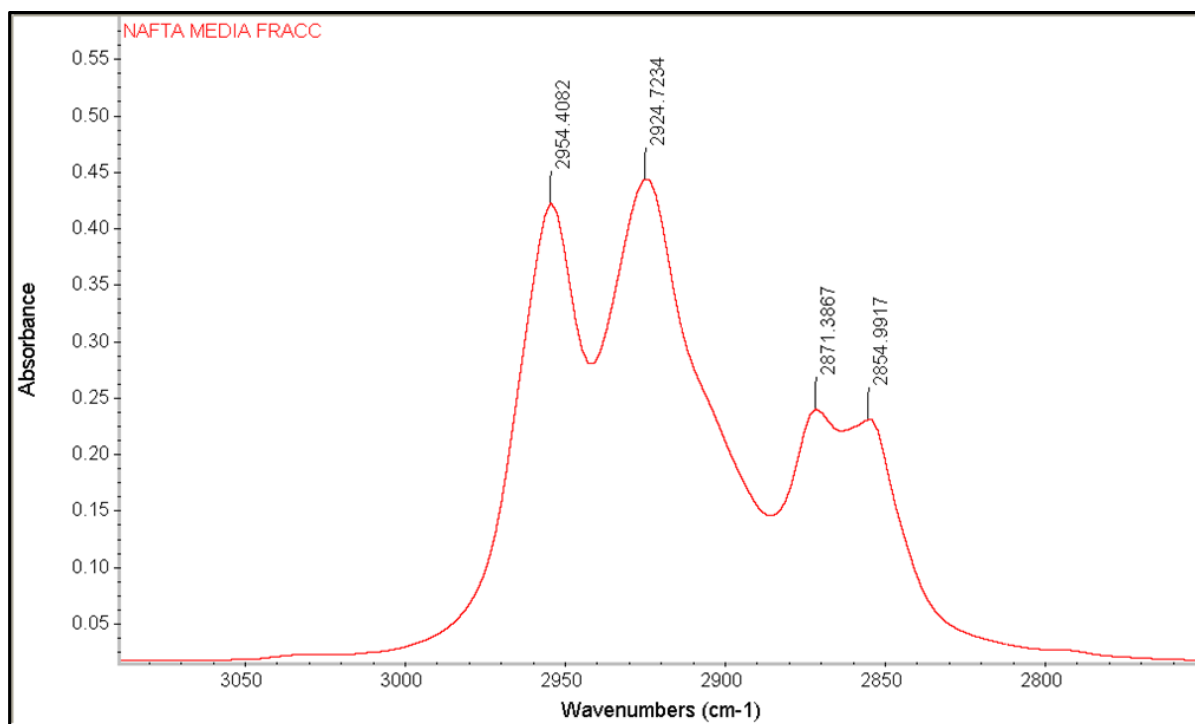


Figura 6.16: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm^{-1} da nafta média do fraccionamento.

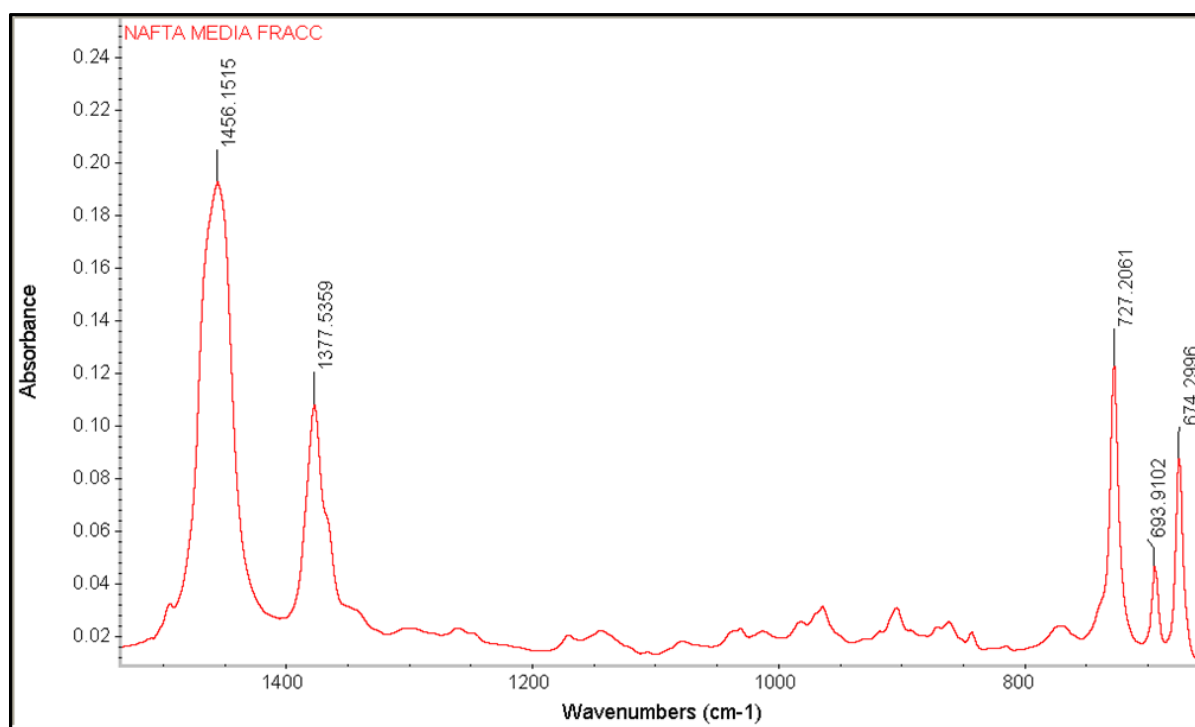


Figura 6.17: Ampliação da zona dos 1600-650 cm^{-1} da nafta média do fraccionamento.

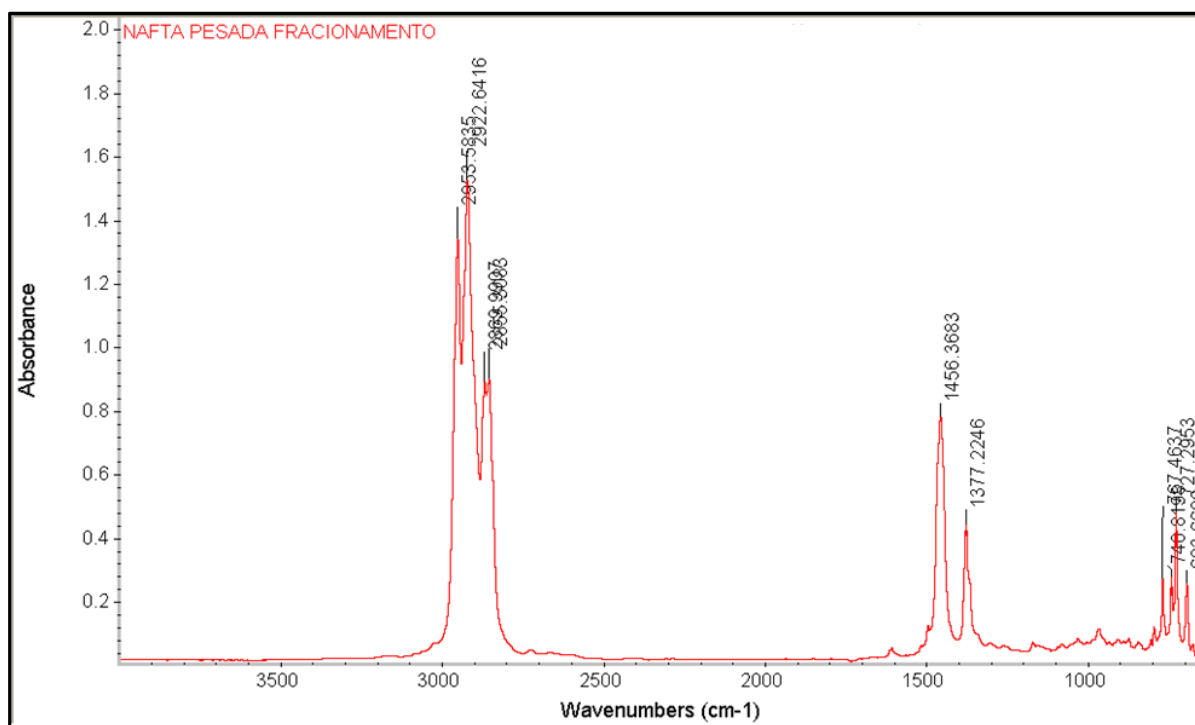


Figura 6.18: Espectro da nafta pesada do fracionamento.

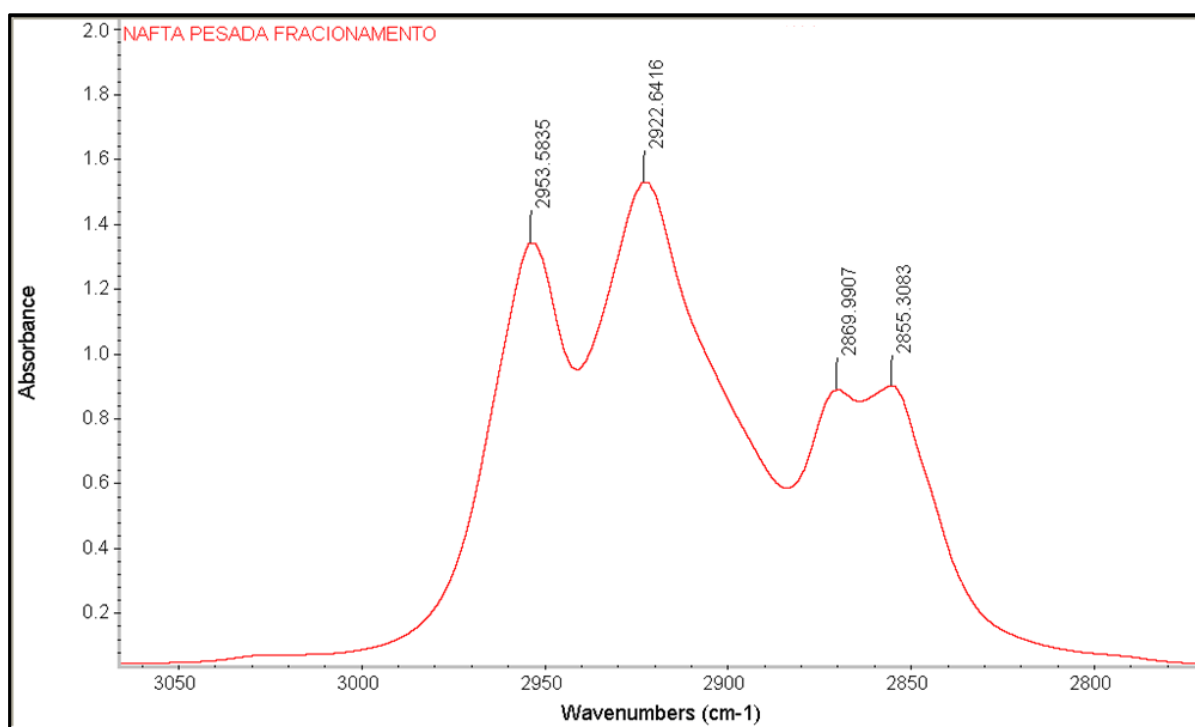


Figura 6.19: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm⁻¹ da nafta pesada do fracionamento.

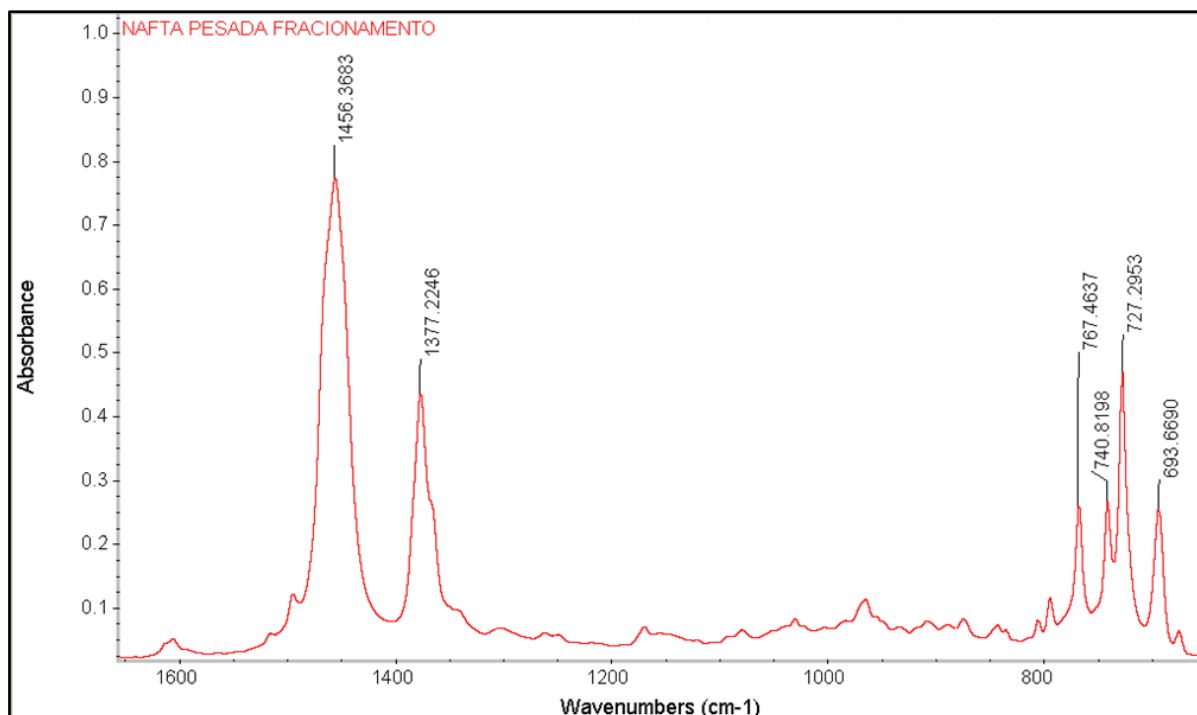


Figura 6.20: Ampliação da zona dos 1600-650 cm^{-1} da nafta pesada do fraccionamento.

Análise do mesmo tipo de nafta produzida em unidades fabris diferentes

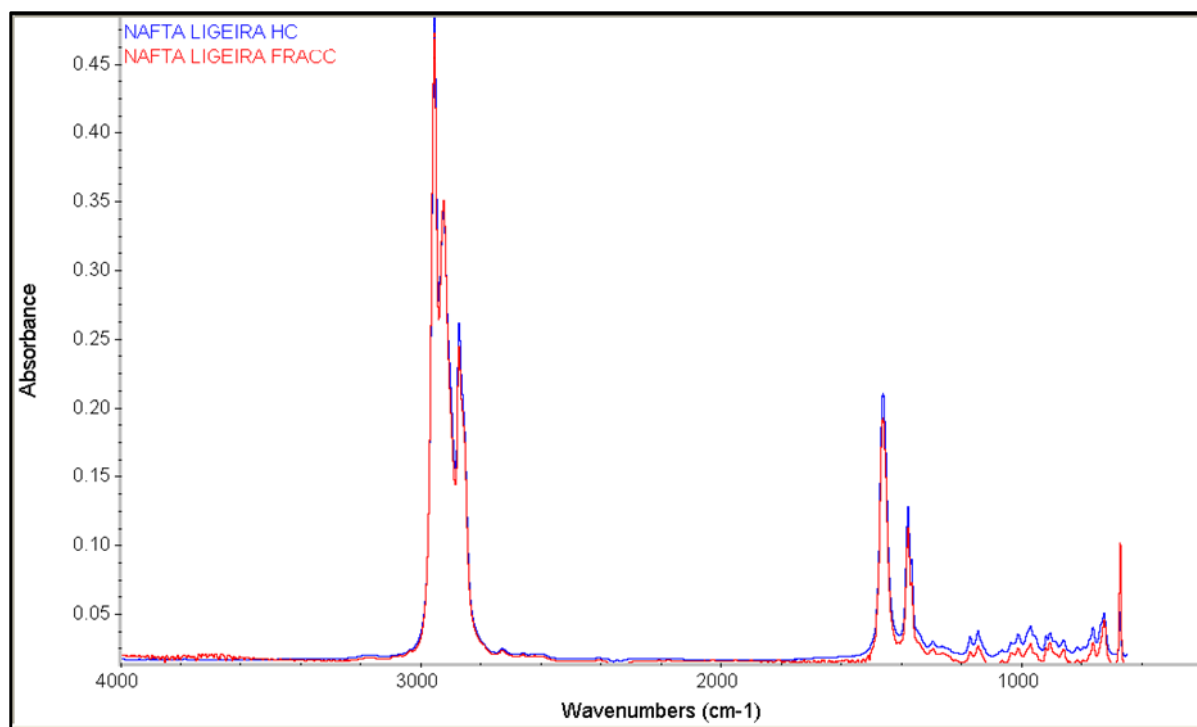


Figura 6.21: Comparação da nafta ligeira de duas unidades: HC e Fraccionamento.

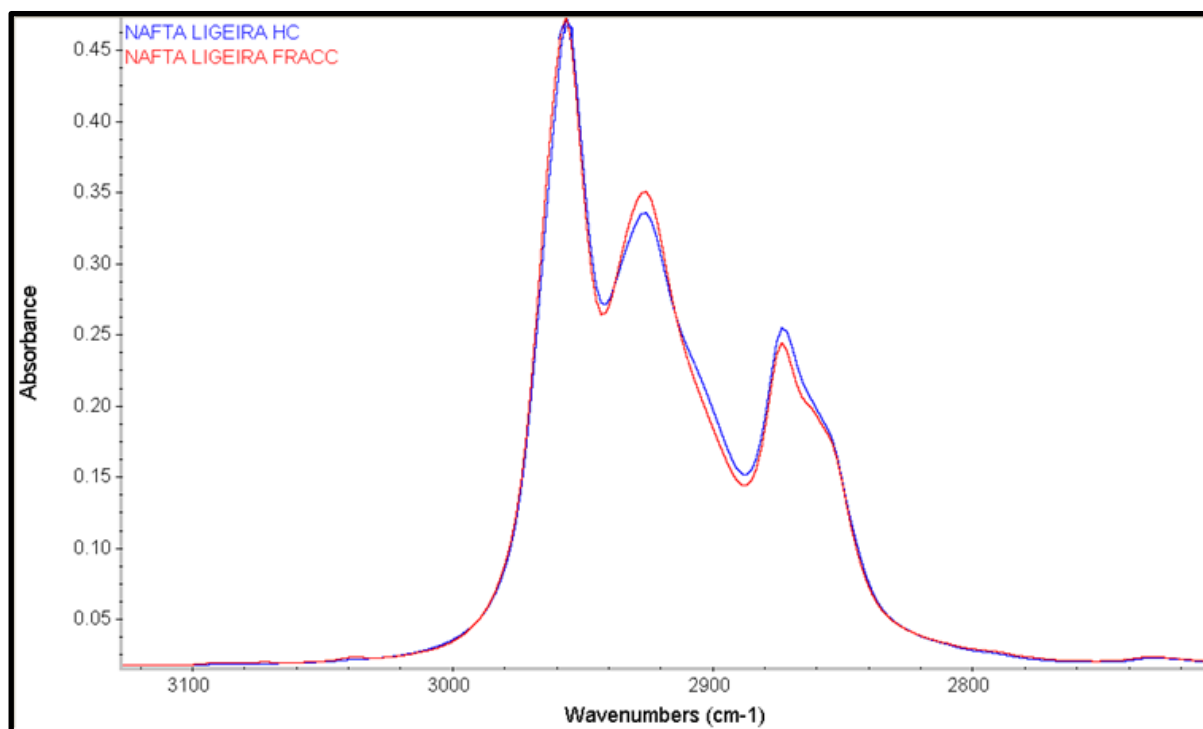


Figura 6.22: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm⁻¹ da Figura 6.21.

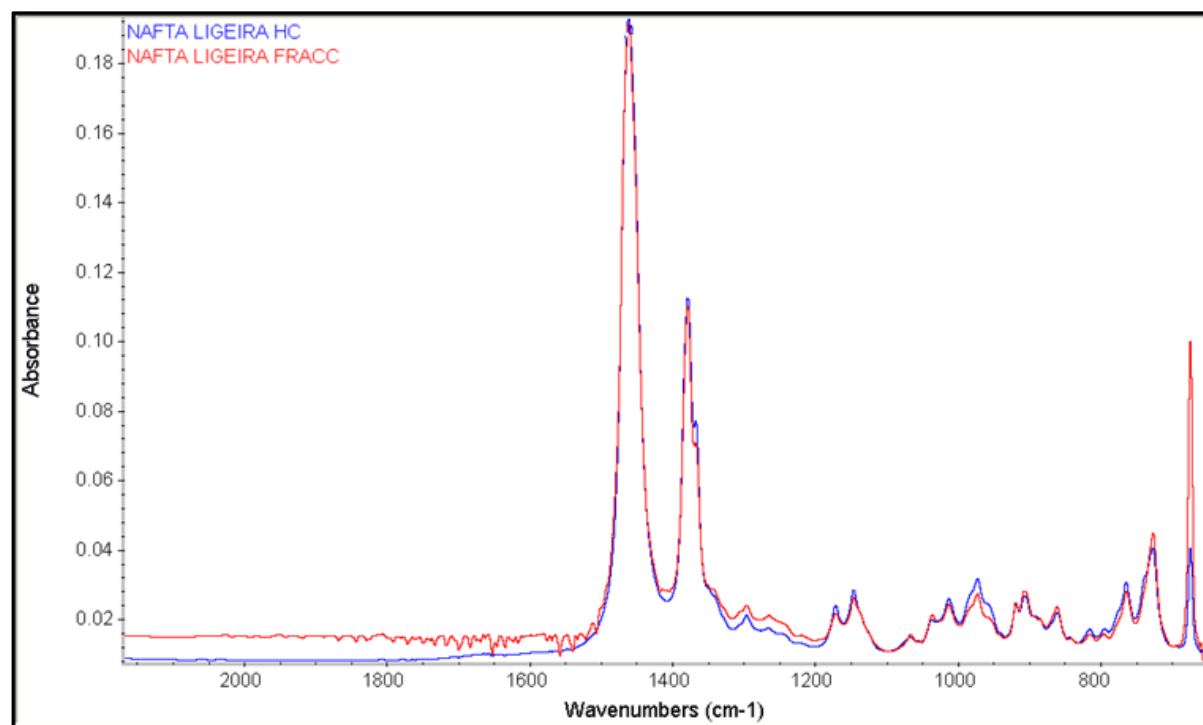


Figura 6.23: Ampliação da zona dos 2000-650 cm⁻¹ da Figura 6.21.

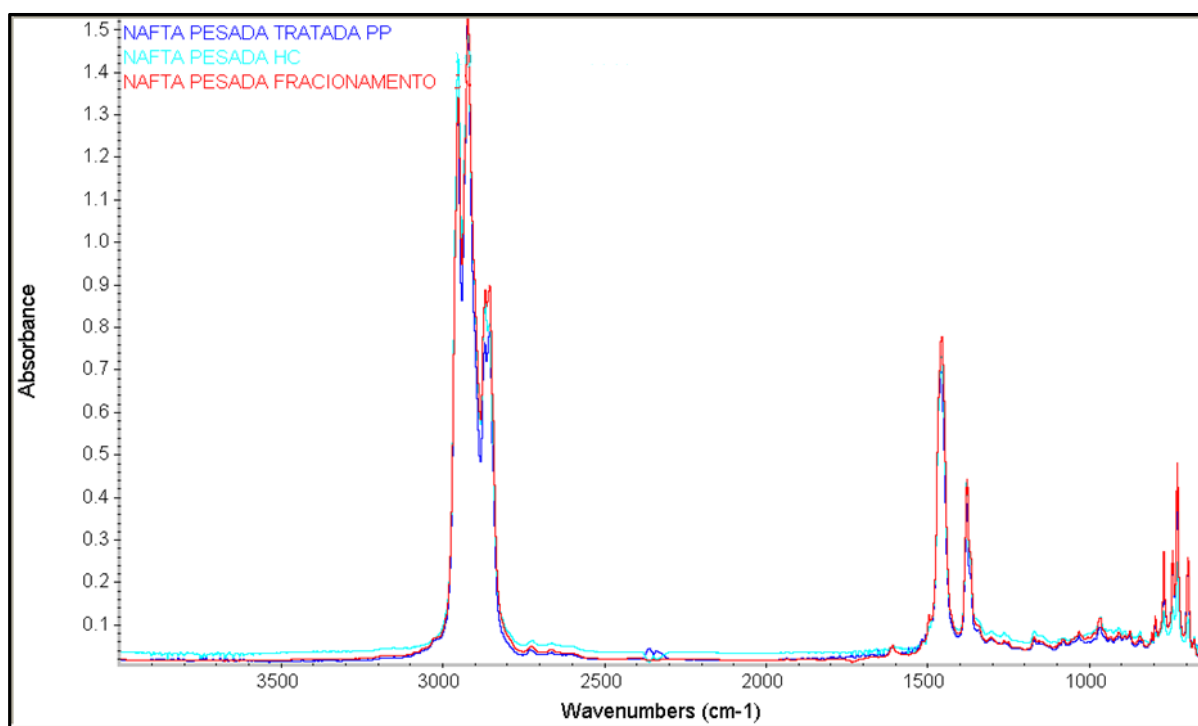


Figura 6.24: Comparação da nafta pesada de três unidades: Platforming, HC e Fraccionamento.

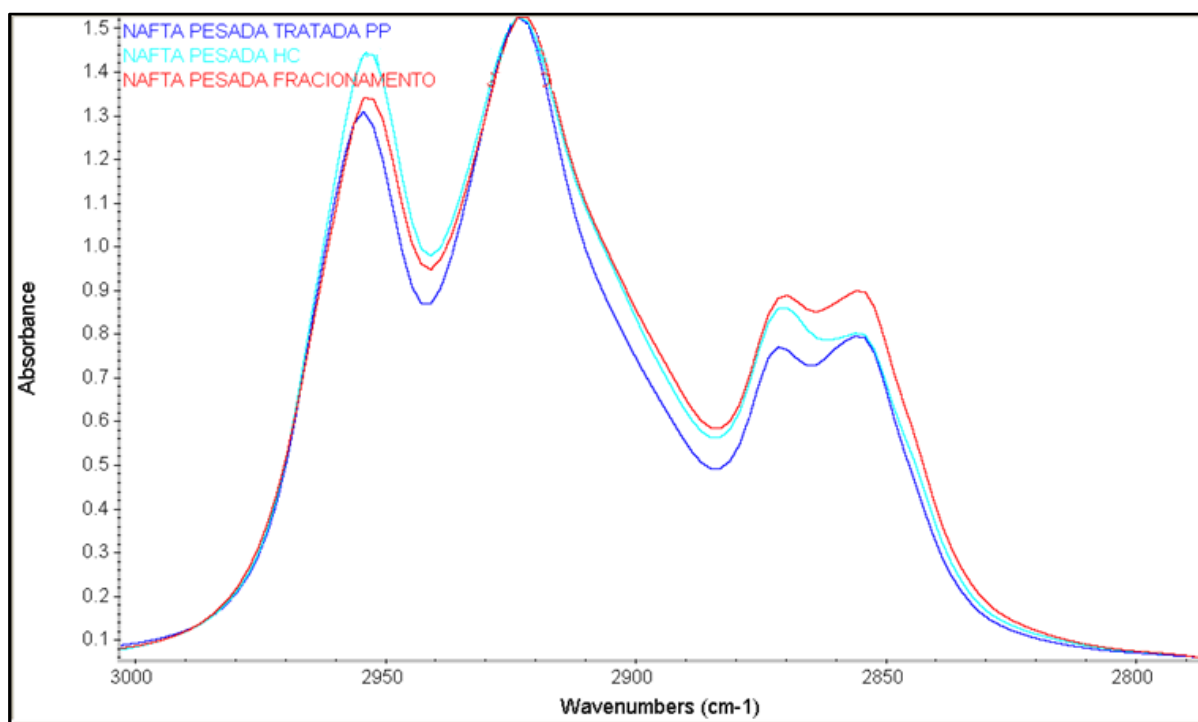


Figura 6.25: Ampliação da zona dos 3000-2800 cm^{-1} da Figura 6.24.

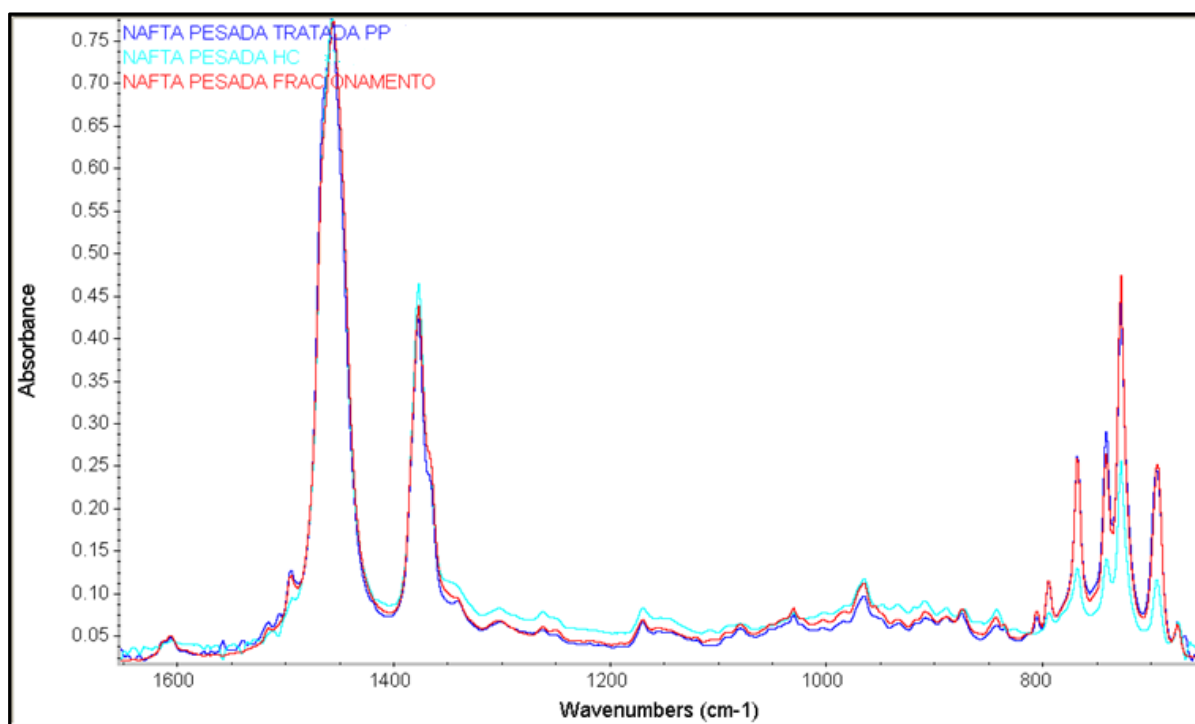


Figura 6.26: Ampliação da zona dos 1600-650 cm^{-1} da Figura 6.24.

Análise de espectros de naftas para diferentes programas de fabrico

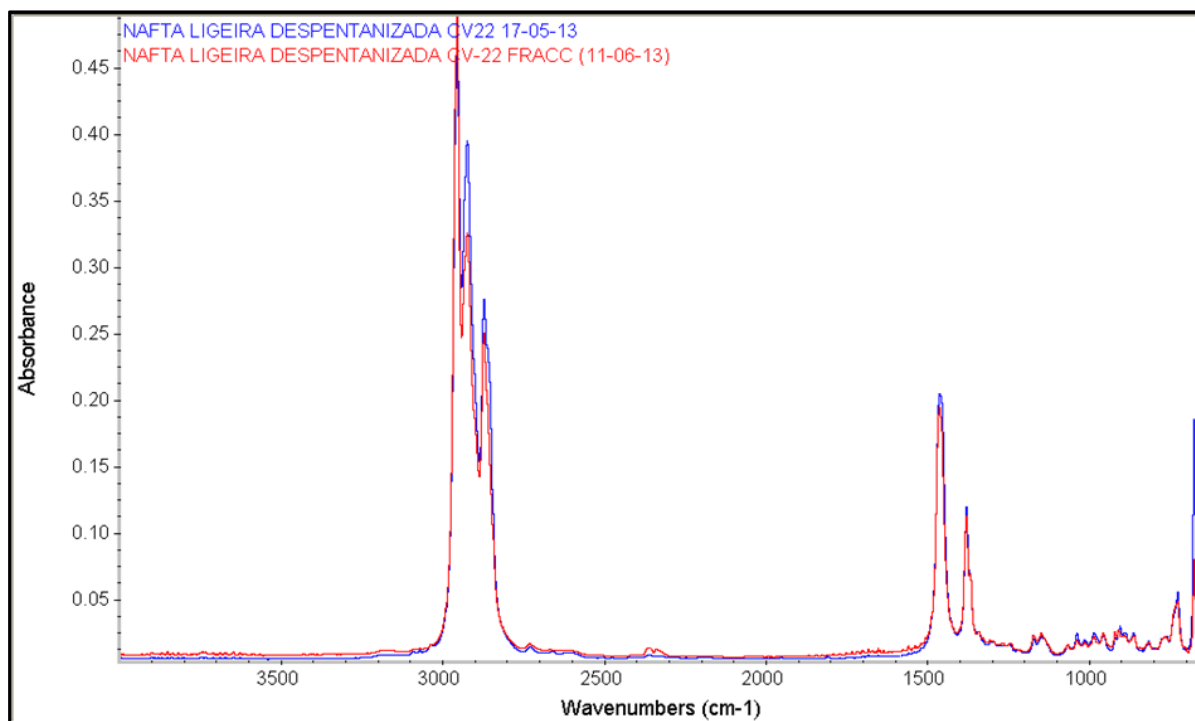


Figura 6.27: Nafta Ligeira Despentanizada para diferentes programas de fabrico.

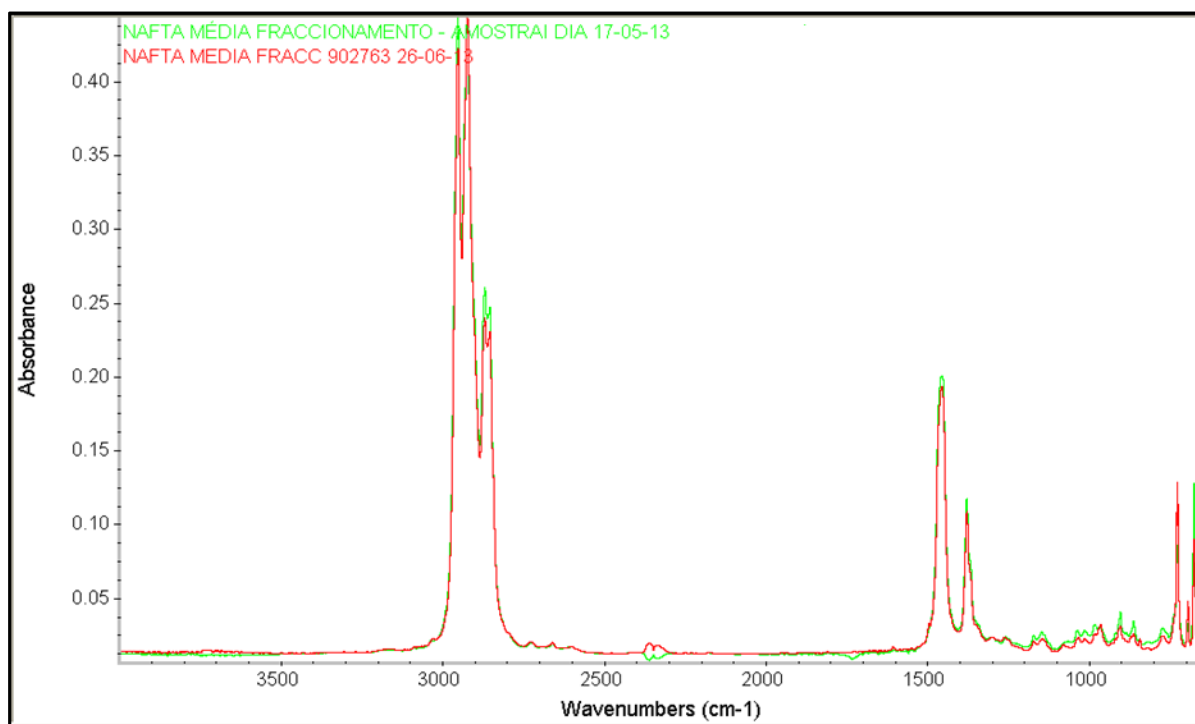


Figura 6.28: Nafta Média Fraccionamento para diferentes programas de fabrico.

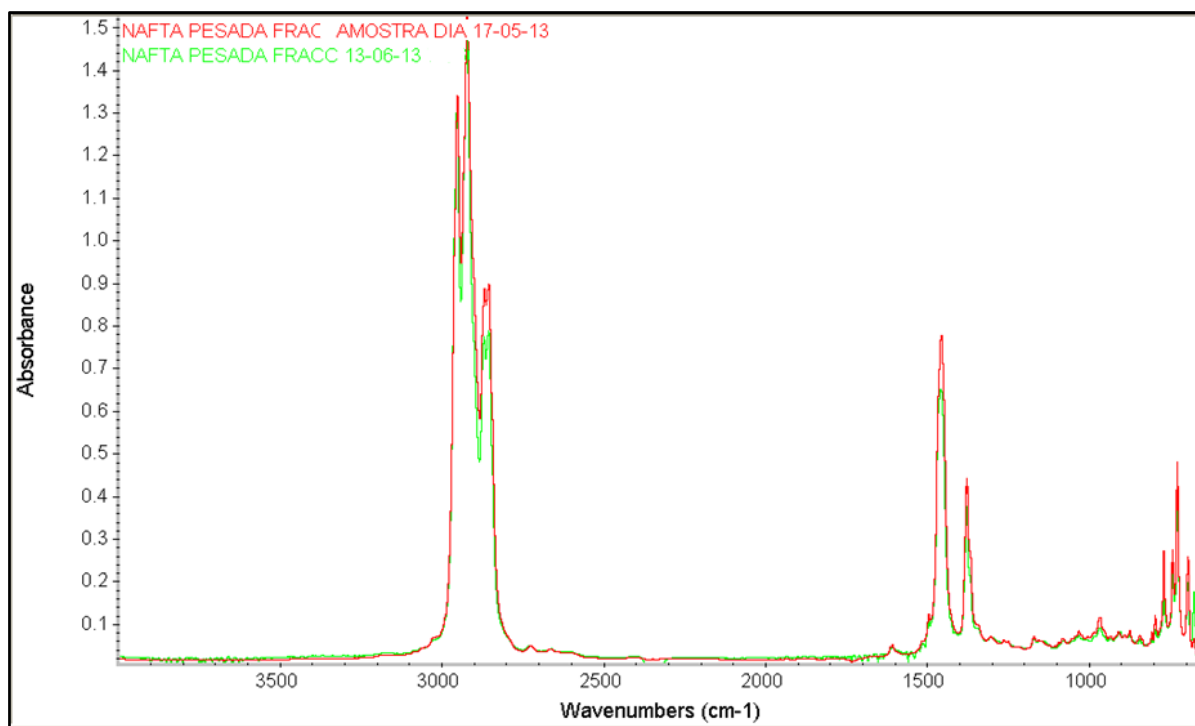


Figura 6.29: Nafta Pesada Fraccionamento para diferentes programas de fabrico.

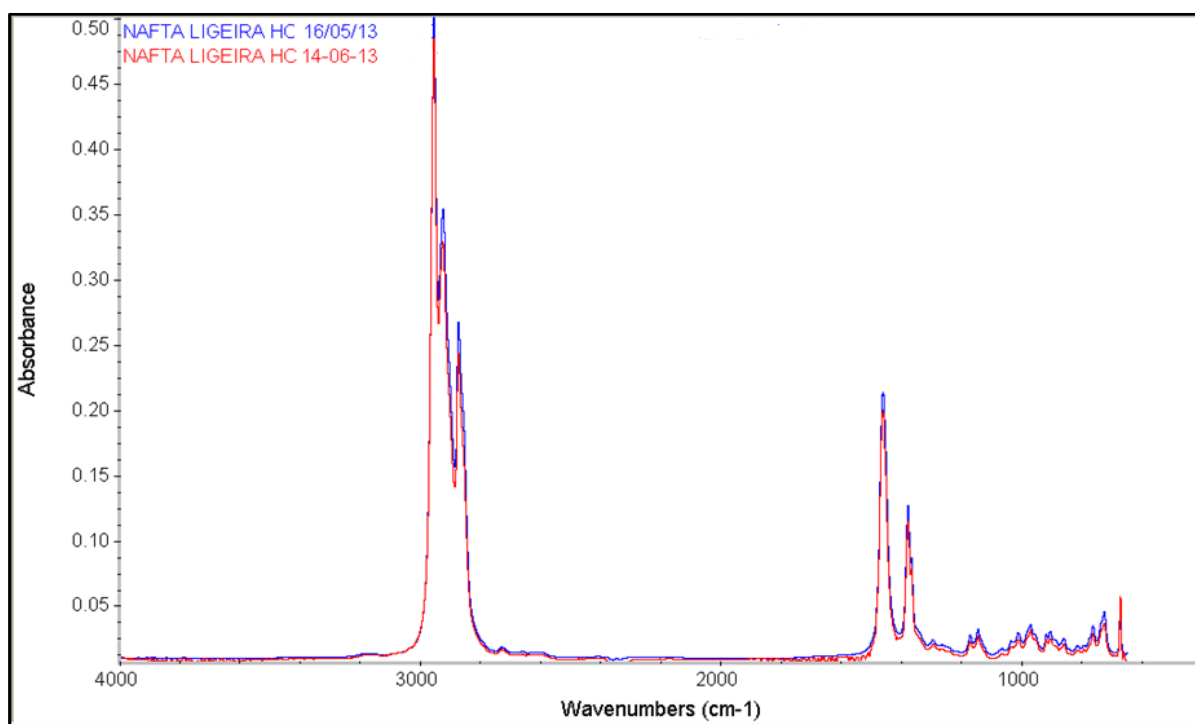


Figura 6.30: Nafta Ligeira HC para diferentes programas de fabrico.

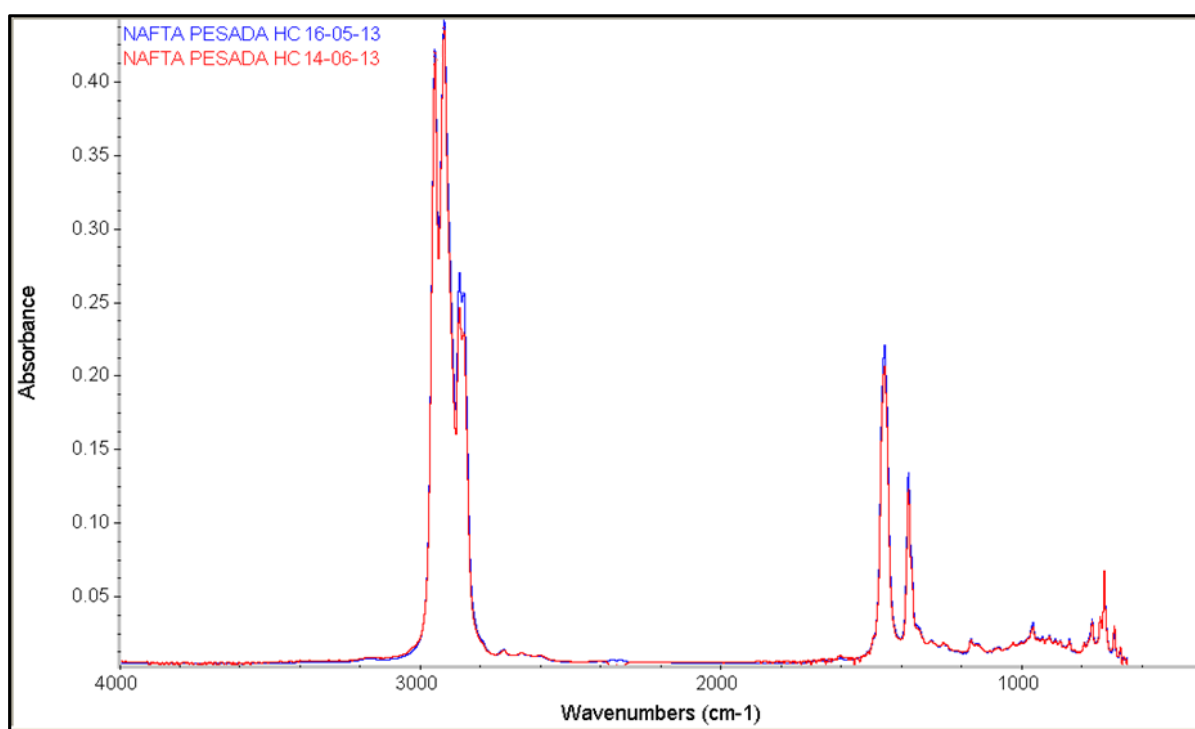


Figura 6.31: Nafta Pesada HC para diferentes programas de fabrico.

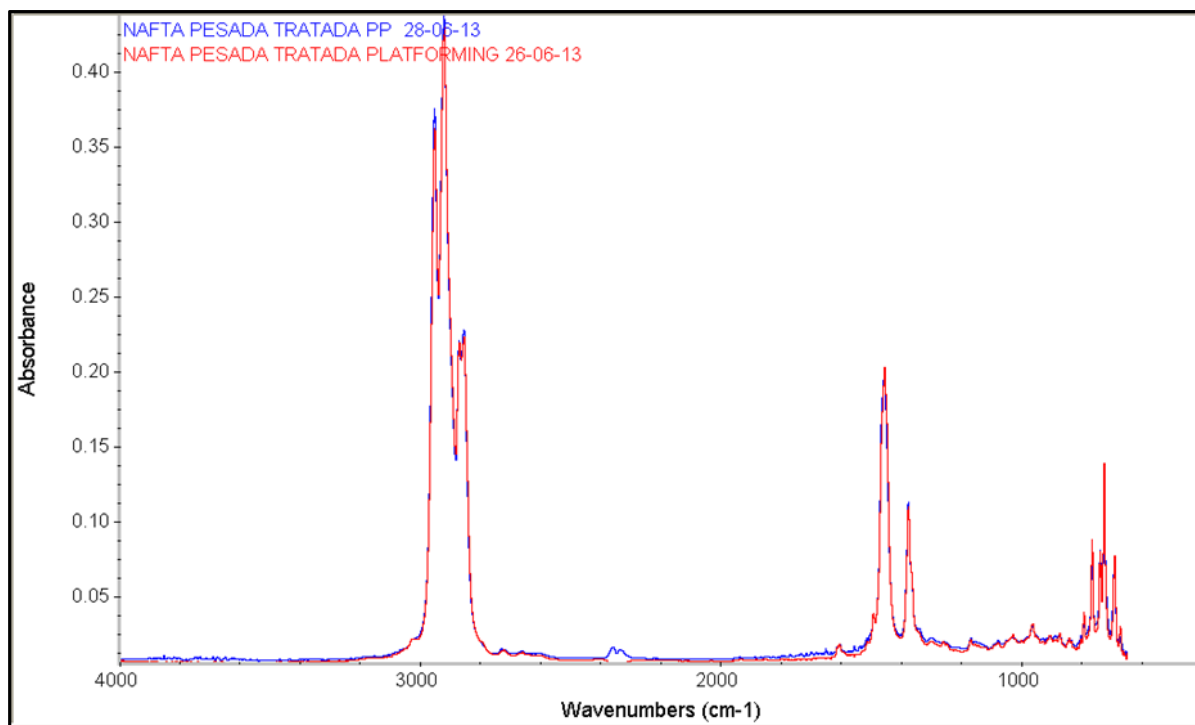


Figura 6.32: Nafta Pesada Platforming para diferentes programas de fabrico.

4.3 Gasolina

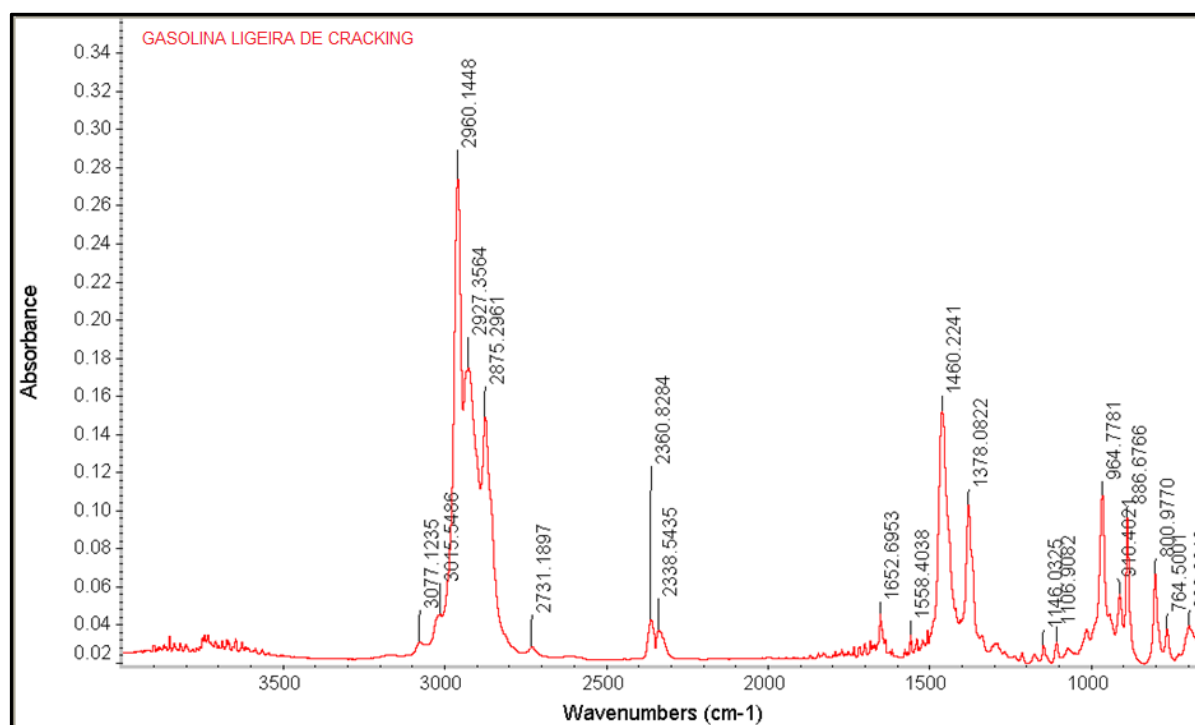


Figura 6.33: Espectro de infravermelho de uma gasolina ligeira de cracking.

Comparação Gasolina Ligeira de Cracking (LCN) com Gasolina Pesada de Cracking (HCN)

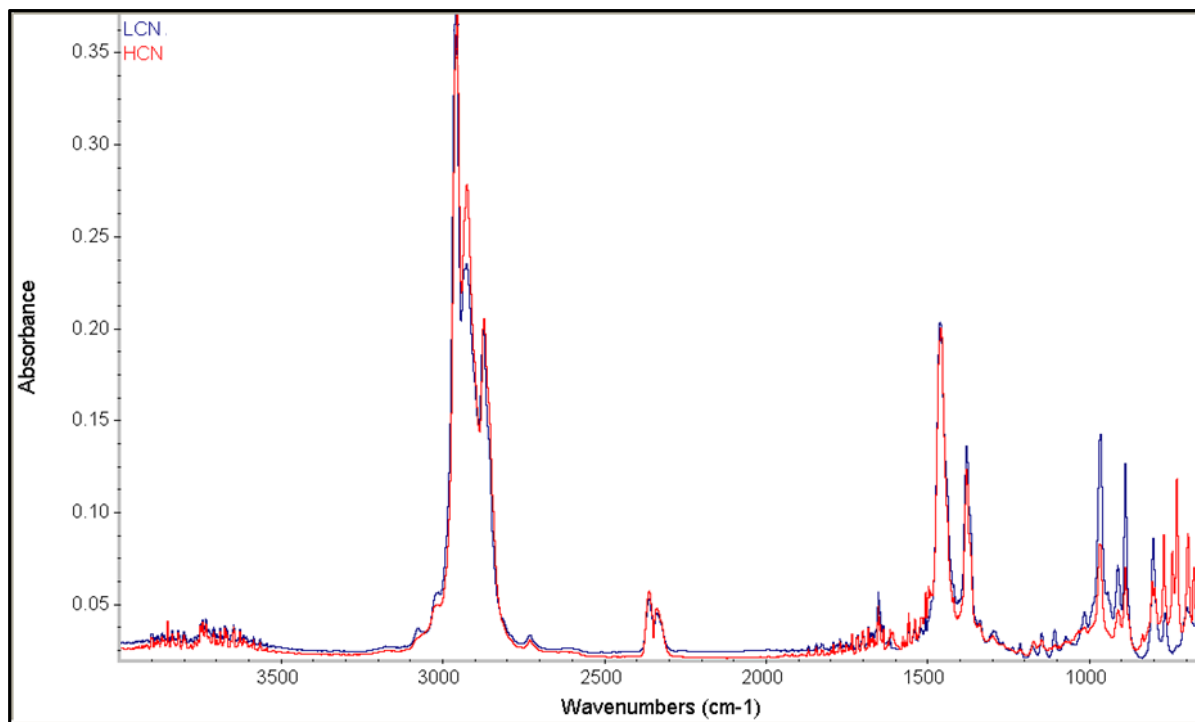


Figura 6.34: Comparação do espectro de infravermelho da LCN e HCN.

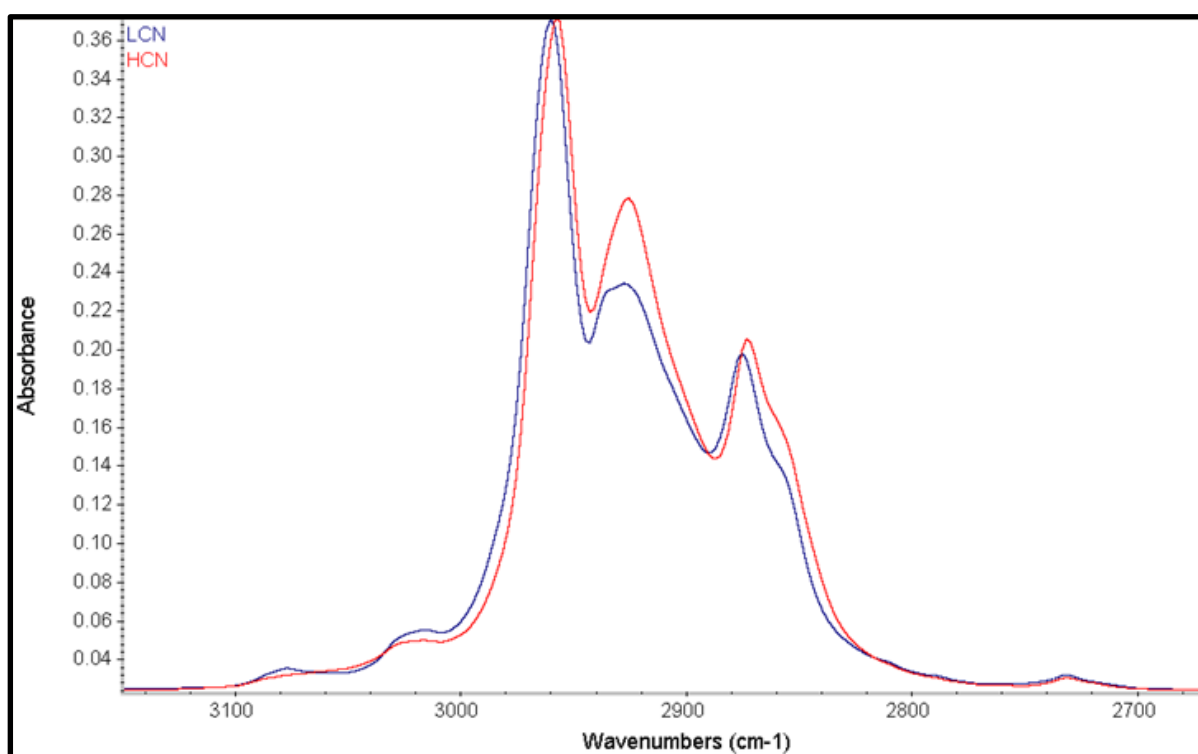


Figura 6.35: Ampliação da zona dos 3100 aos 2700 cm^{-1} da Figura 6.34.

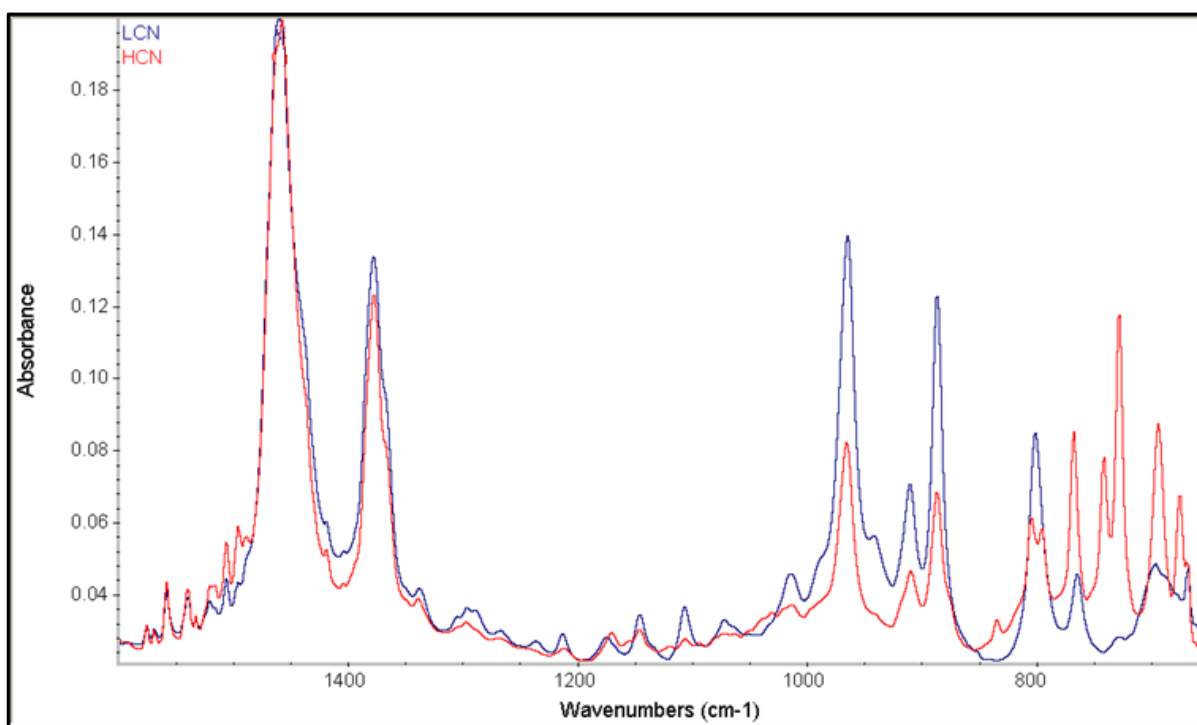


Figura 6.36: Ampliação da zona dos 1500 aos 650 cm^{-1} da Figura 6.34.

4.4 Petróleo

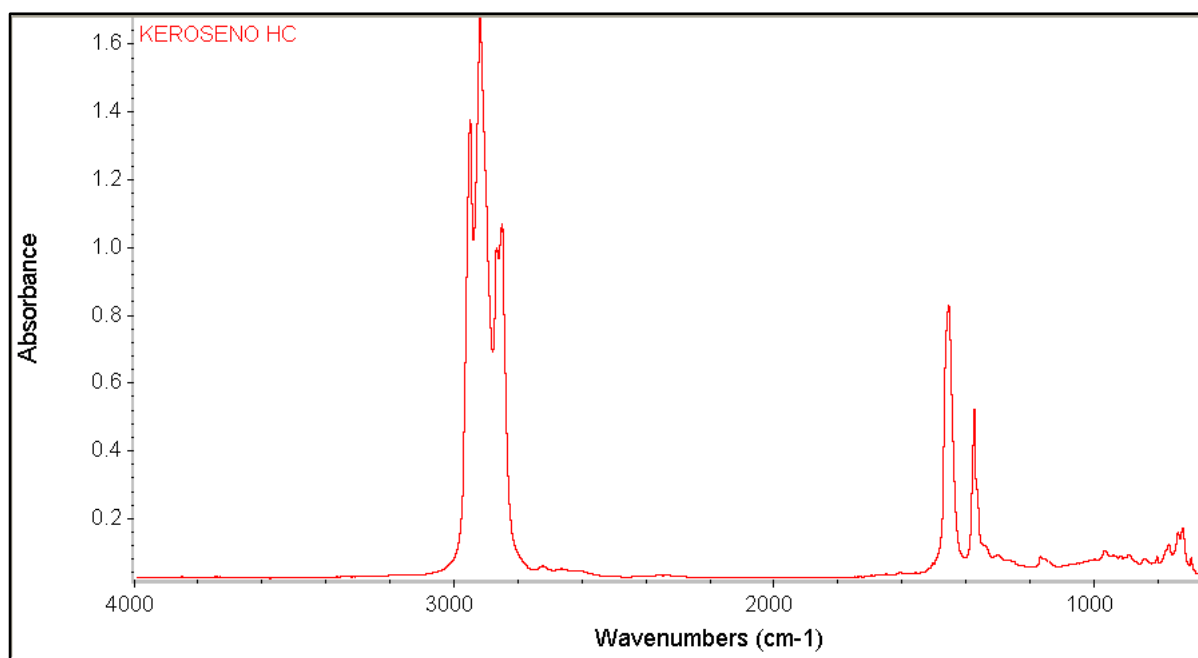


Figura 6.37: Espectro de infravermelho do petróleo do Hydrocraker.

4.5 Gasóleo

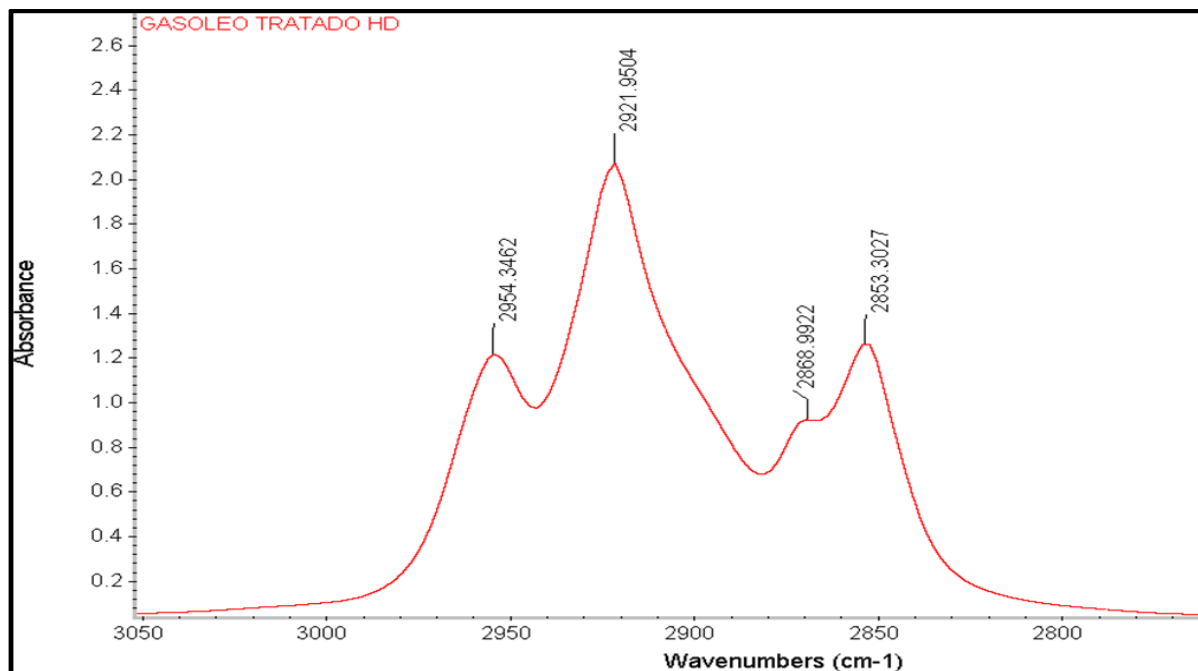


Figura 6.38: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} do espectro de um gasóleo.

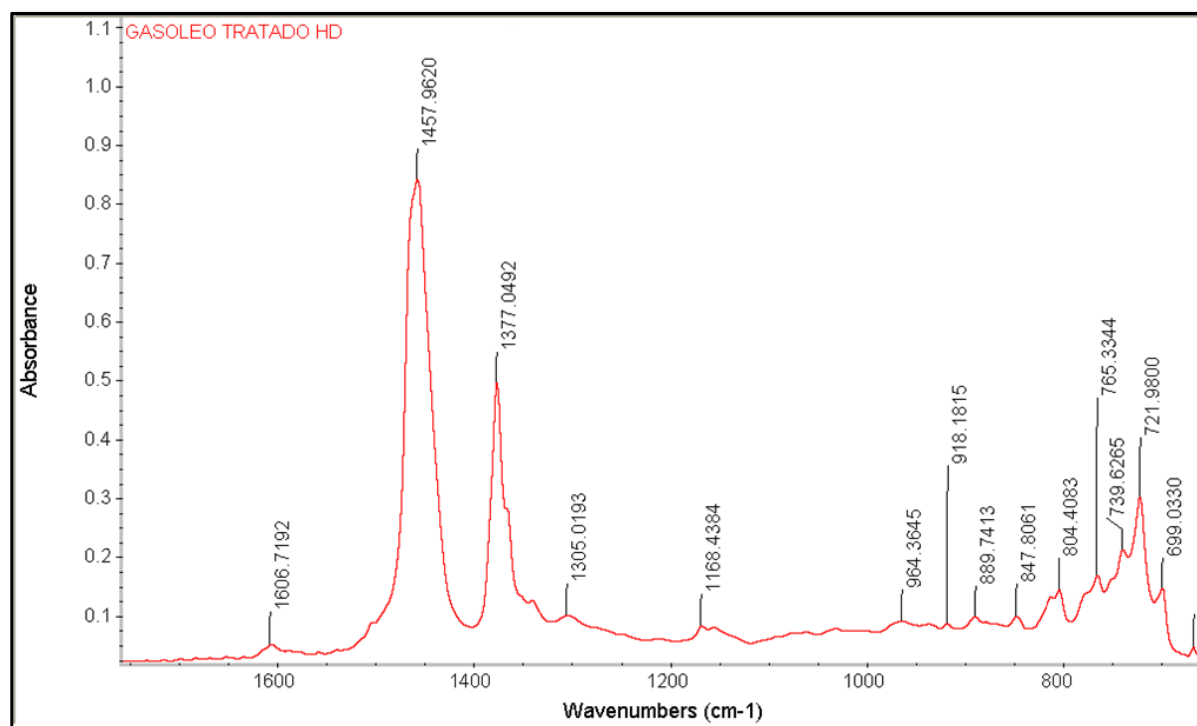


Figura 6.39: Ampliação da zona dos 1650 aos 650 cm^{-1} de um espectro de gasóleo.

4.6 Resíduos

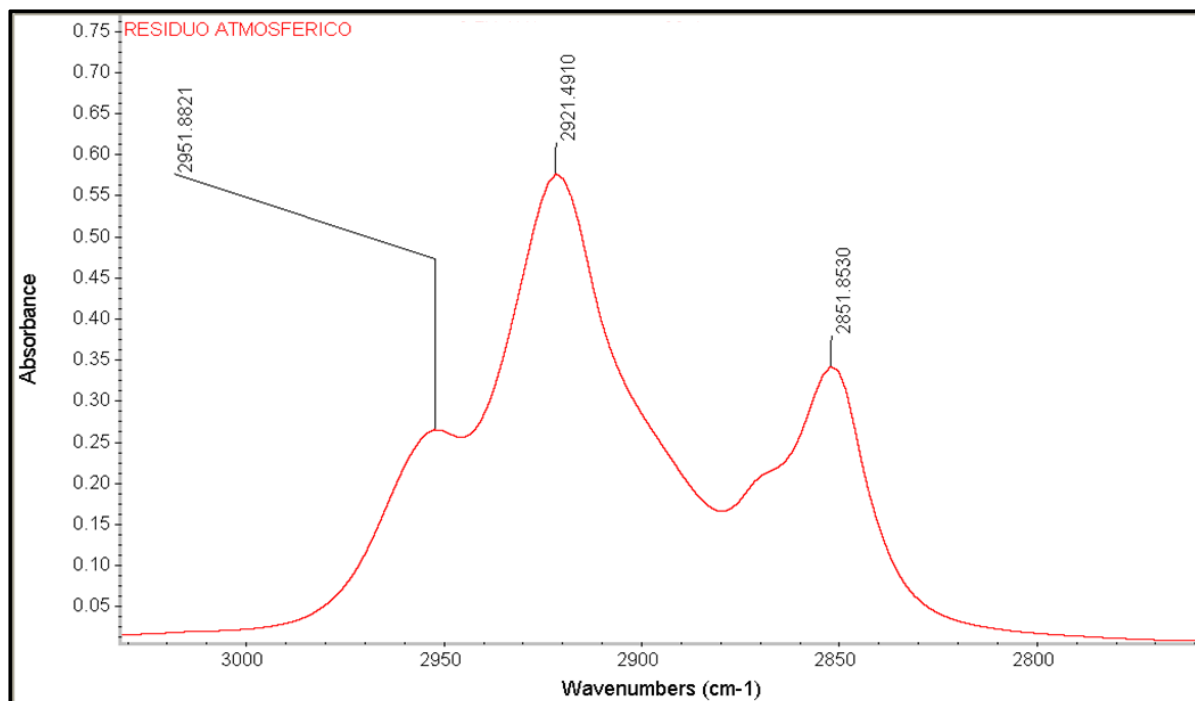


Figura 6.40: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} do espectro do resíduo atmosférico.

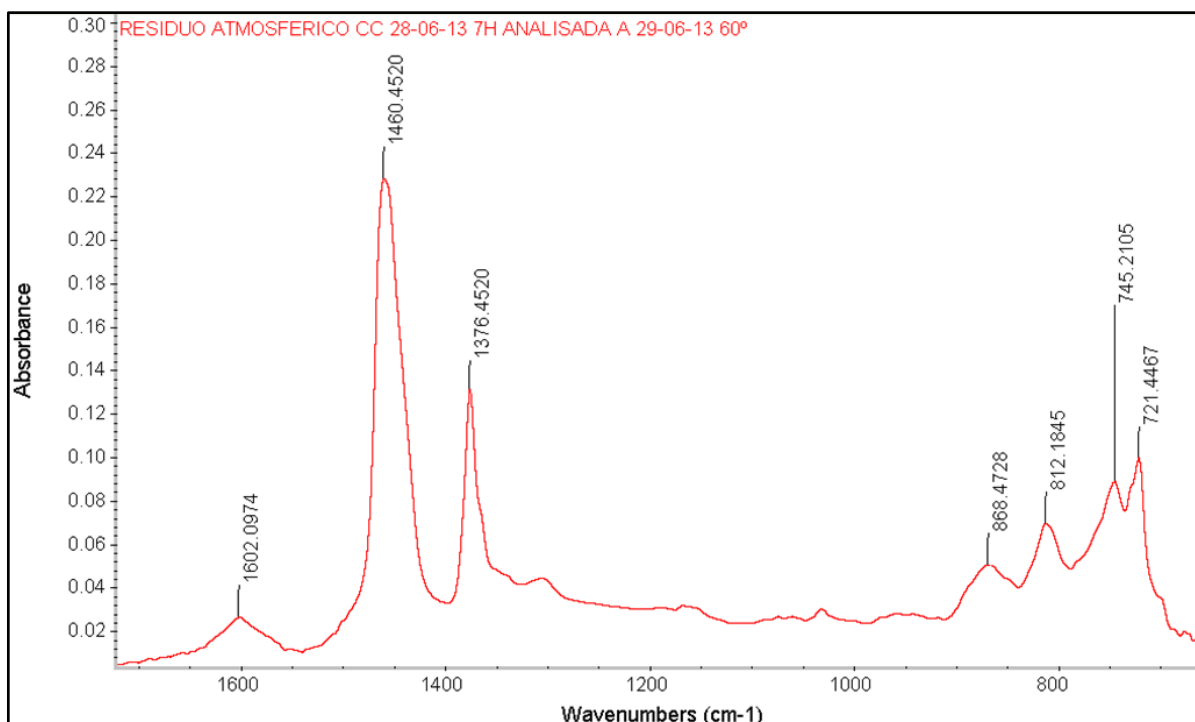


Figura 6.41: Ampliação da zona dos 1600 aos 650 cm^{-1} do espectro do resíduo atmosférico.

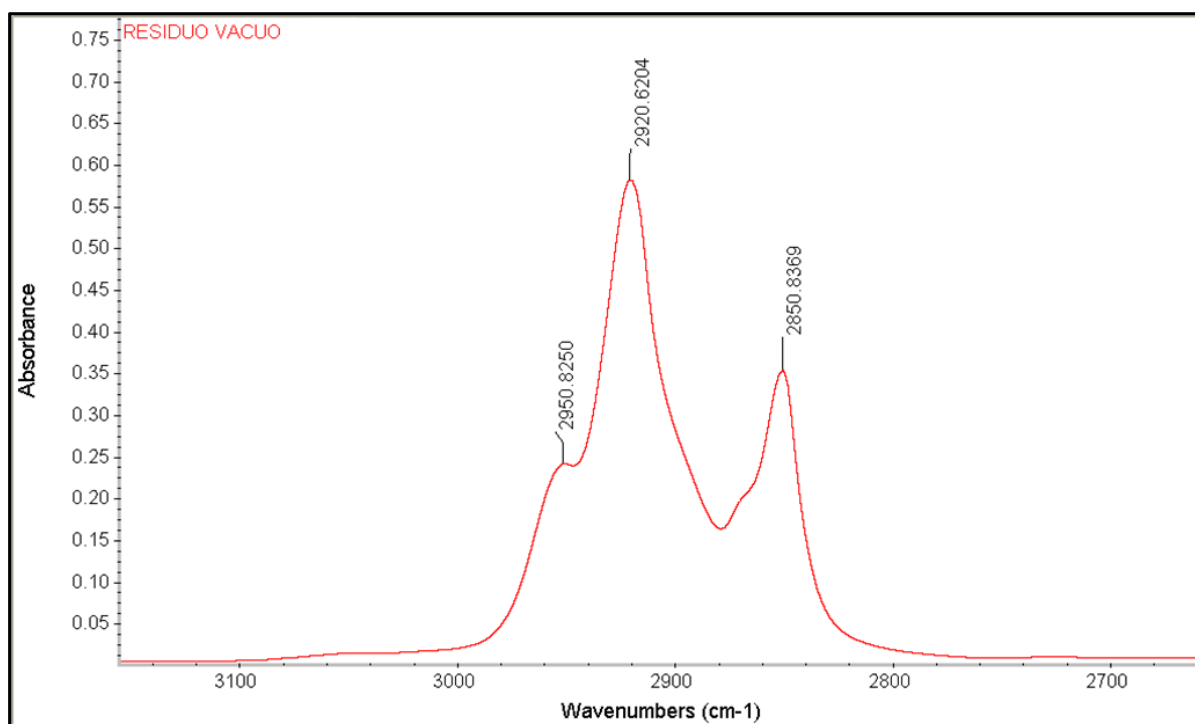


Figura 6.42: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} do espectro do resíduo de vácuo.

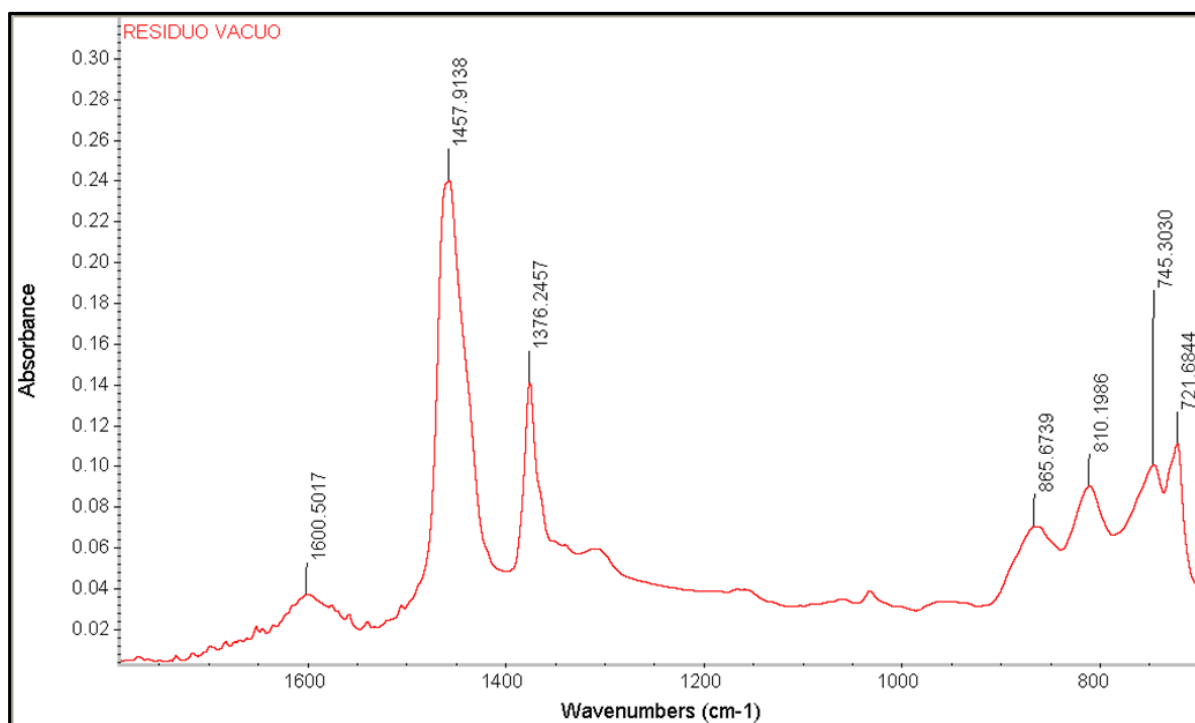


Figura 6.43: Ampliação da zona dos 1600 aos 650 cm^{-1} do espectro do resíduo de vácuo.

4.7 Gasóleo de Vácuo

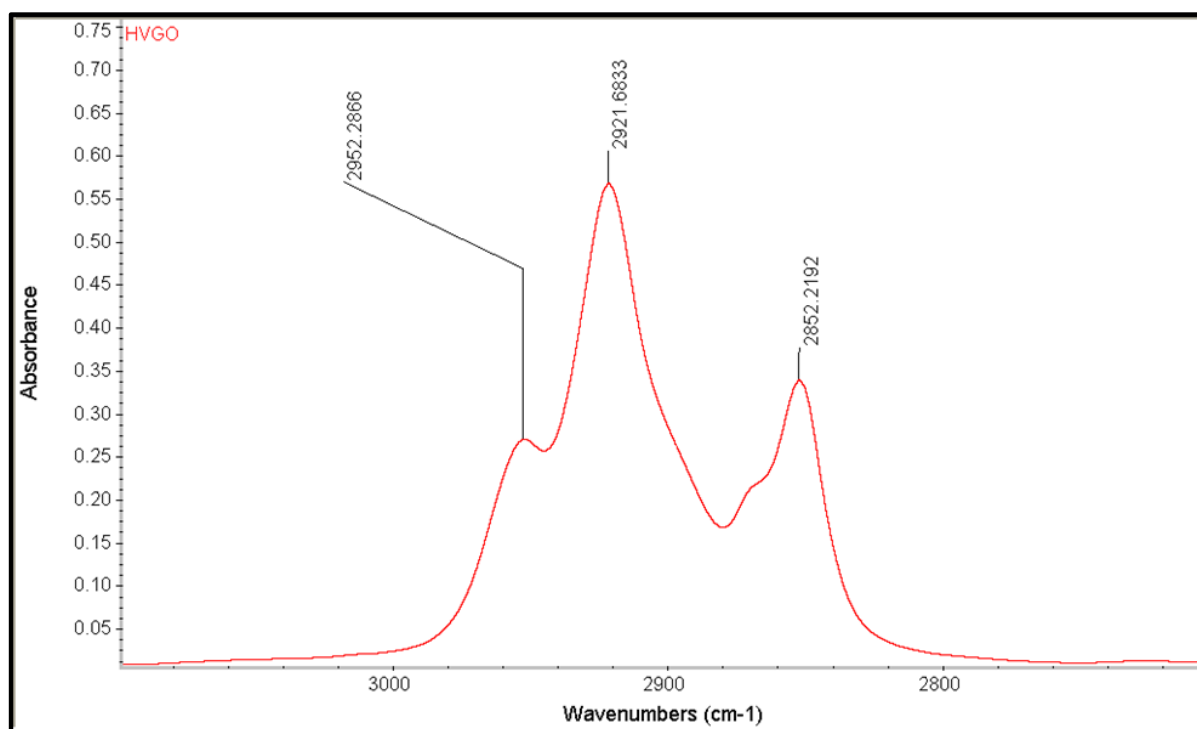


Figura 6.44: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} de um Gasóleo de Vácuo Pesado (HVGO).

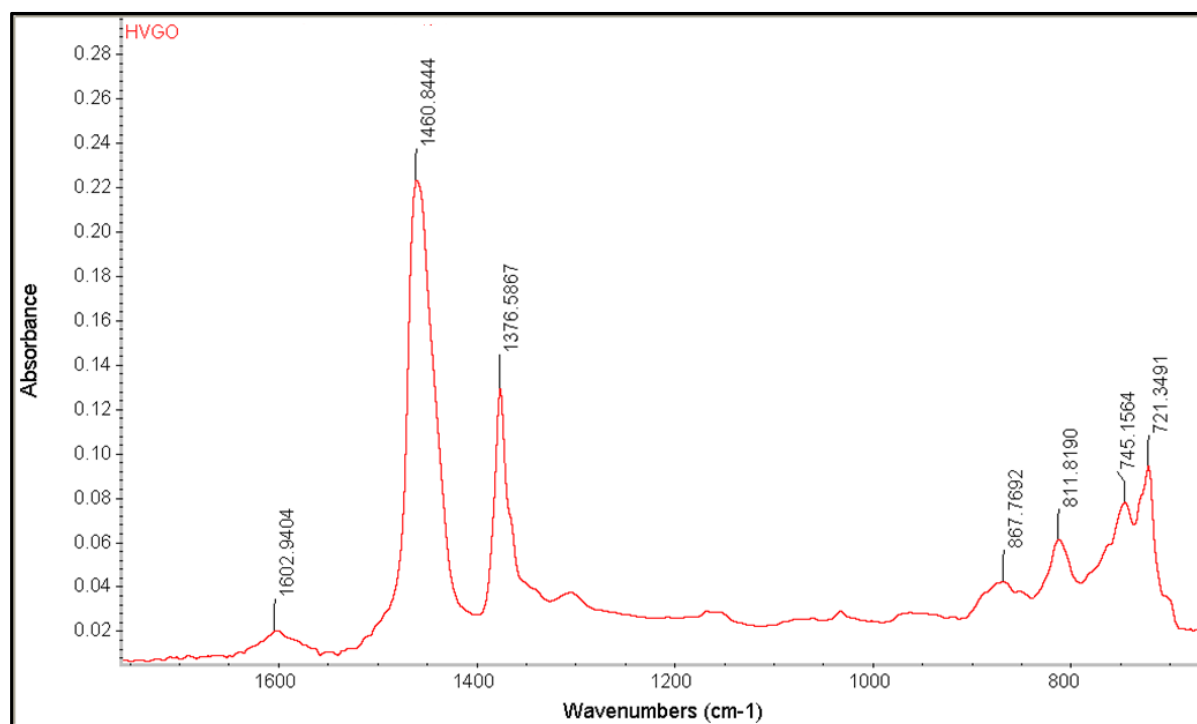


Figura 6.45: Ampliação da zona dos 1650 aos 650 cm^{-1} de um Gasóleo de Vácuo Pesado (HVGO).

Comparação do Gasóleo de Vácuo Ligeiro (LVGO) do Vácuo 1 e do Vácuo 2

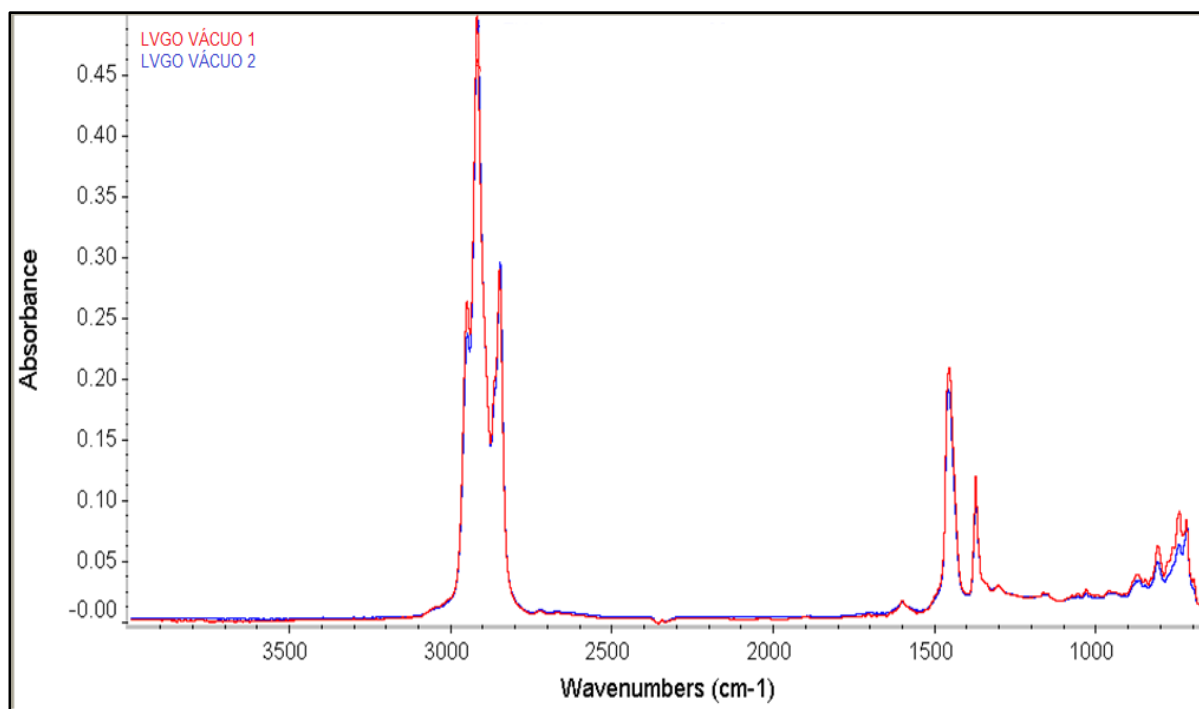


Figura 6.46: Espectro do LVGO do Vácuo 1 e do LVGO do Vácuo 2.

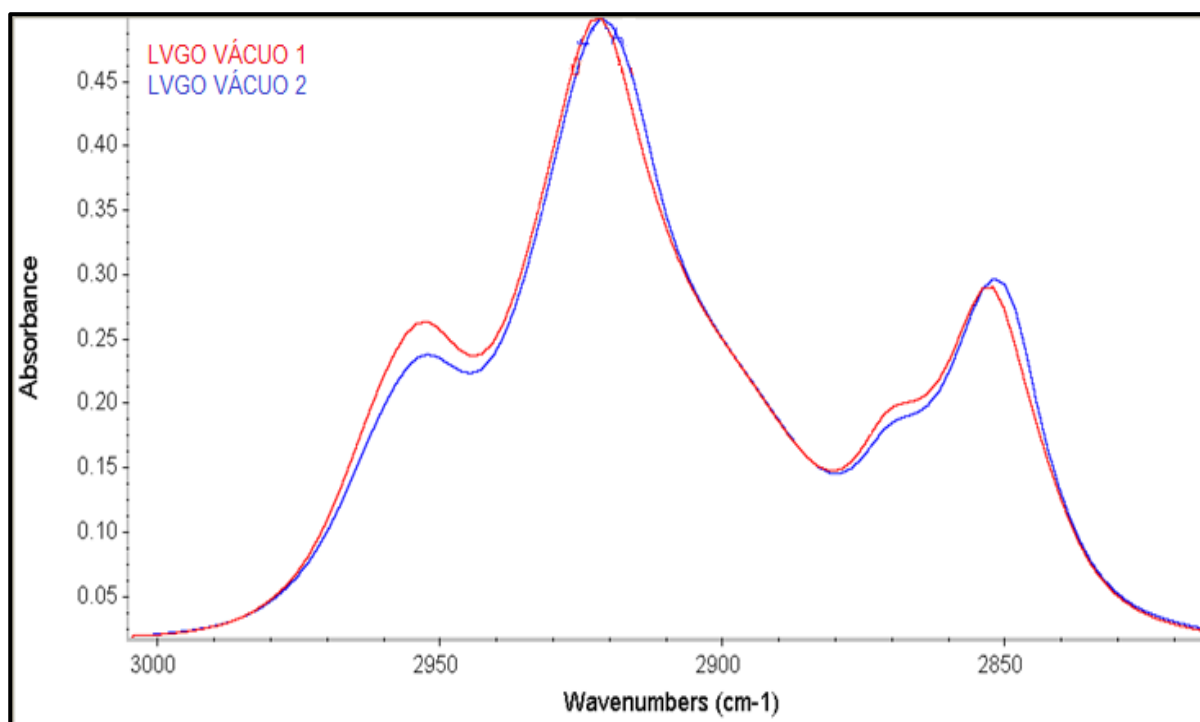


Figura 6.47: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm⁻¹ da Figura 6.46.

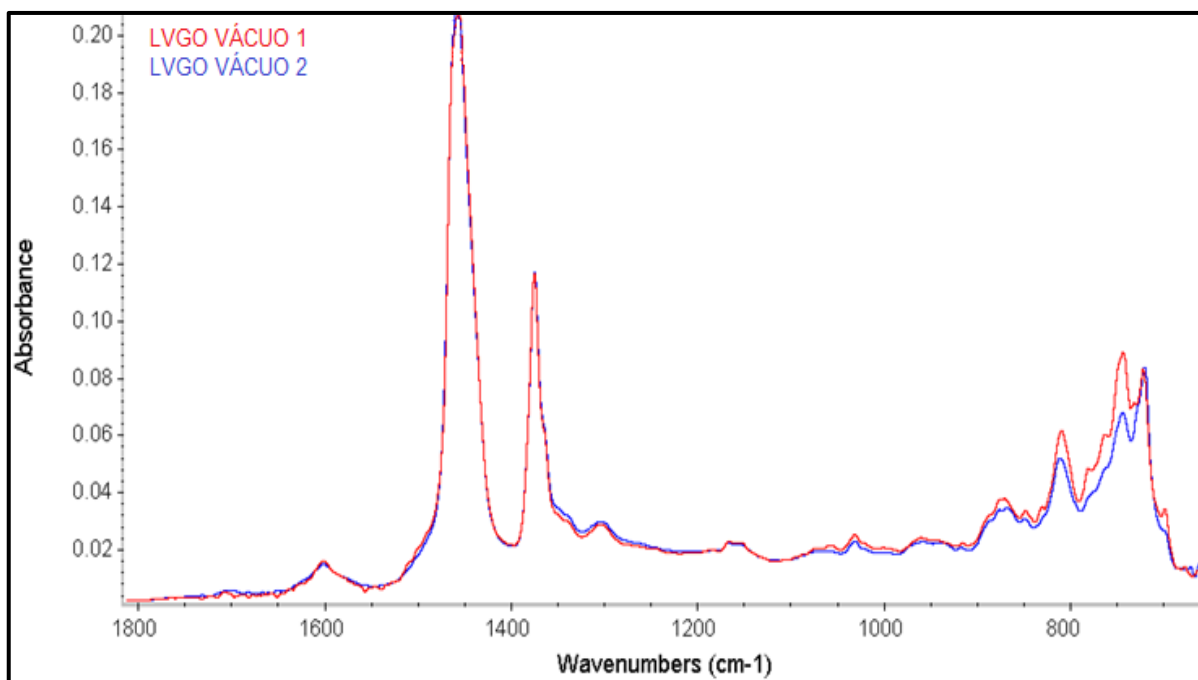


Figura 6.48: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm⁻¹ da Figura 6.46.

Comparação do Gasóleo de Vácuo Pesado (HVGO) do Vácuo 1 e do Vácuo 2

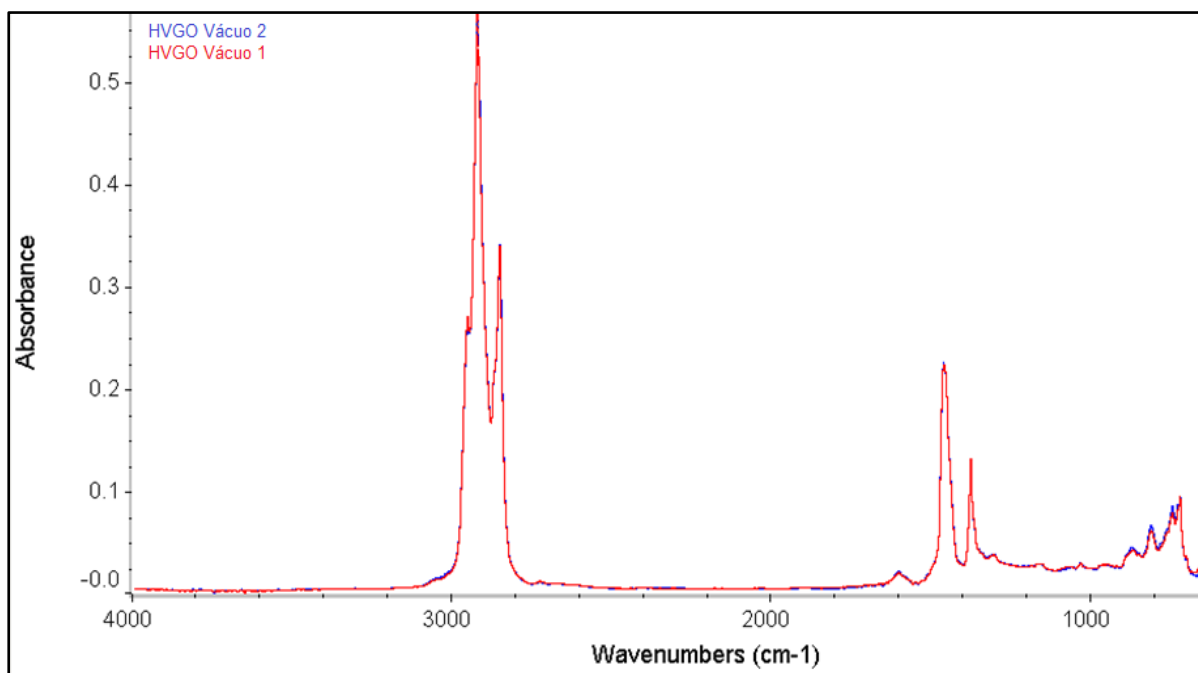


Figura 6.49: Espectro do HVGO do Vácuo 1 e do HVGO do Vácuo 2.

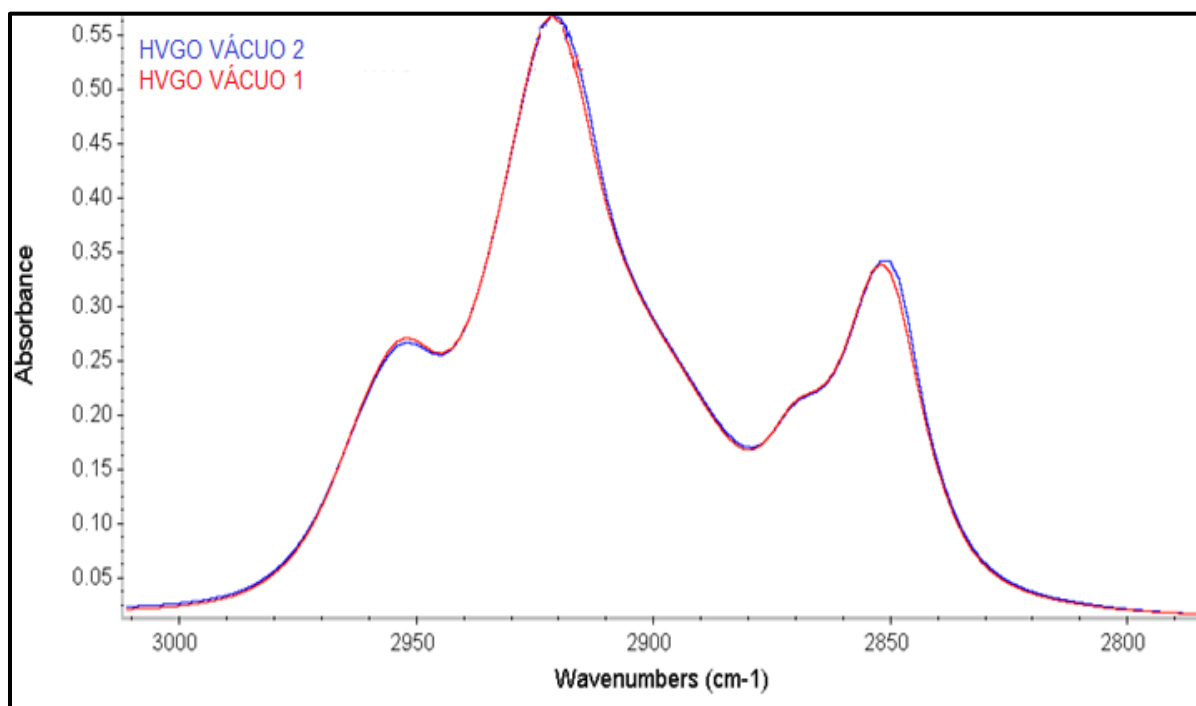


Figura 6.50: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm^{-1} da Figura 6.49.

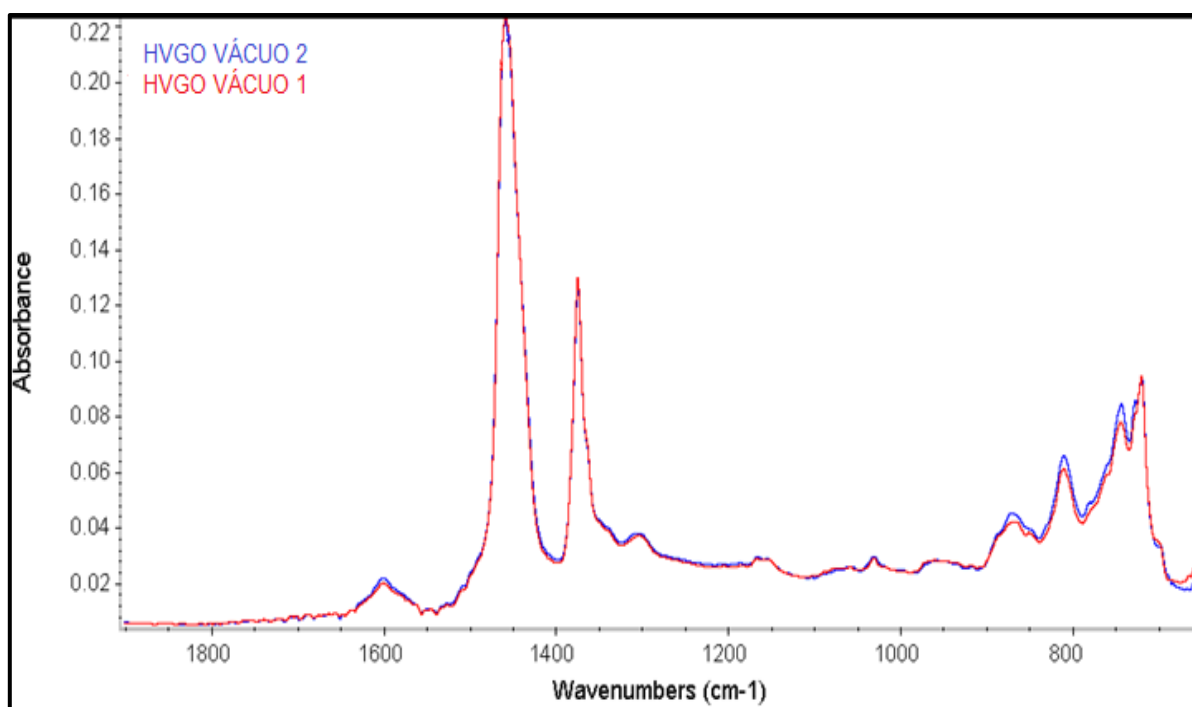


Figura 6.51: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm^{-1} da Figura 6.49.

Comparação do Gasóleo de Vácuo Pesado (HVGO) e do Gasóleo de Vácuo Ligeiro (LVGO) do Vácuo 1

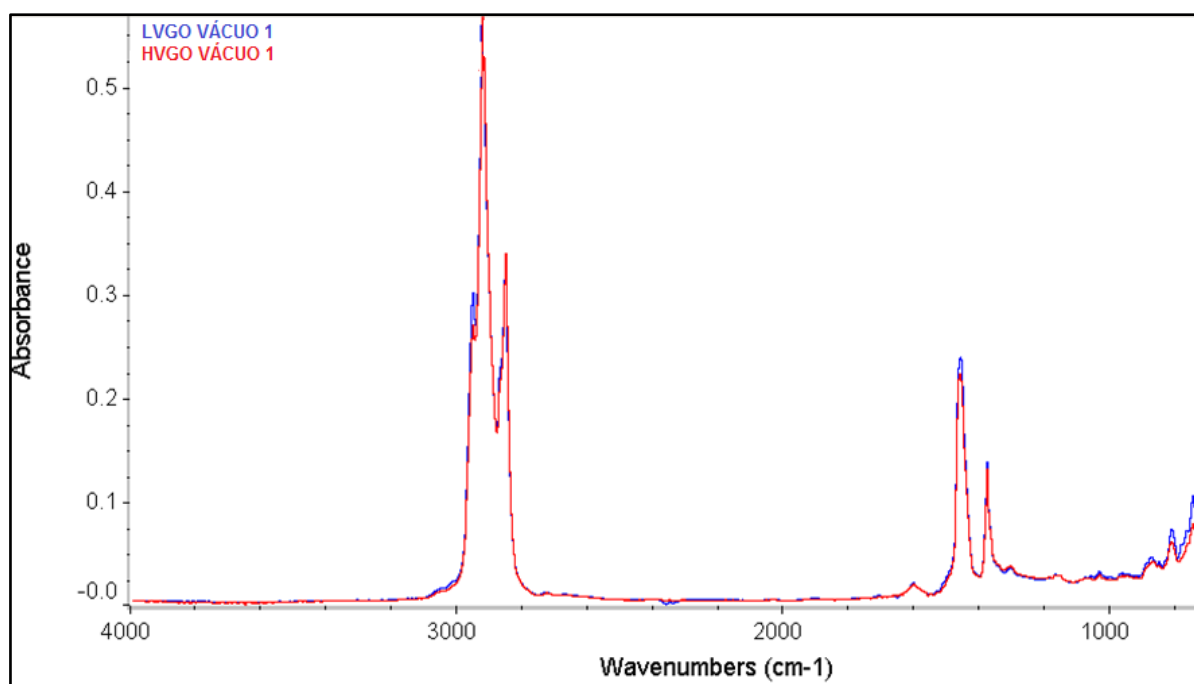


Figura 6.52: Espectro do HVGO do Vácuo 1 e do LVGO do Vácuo 1.

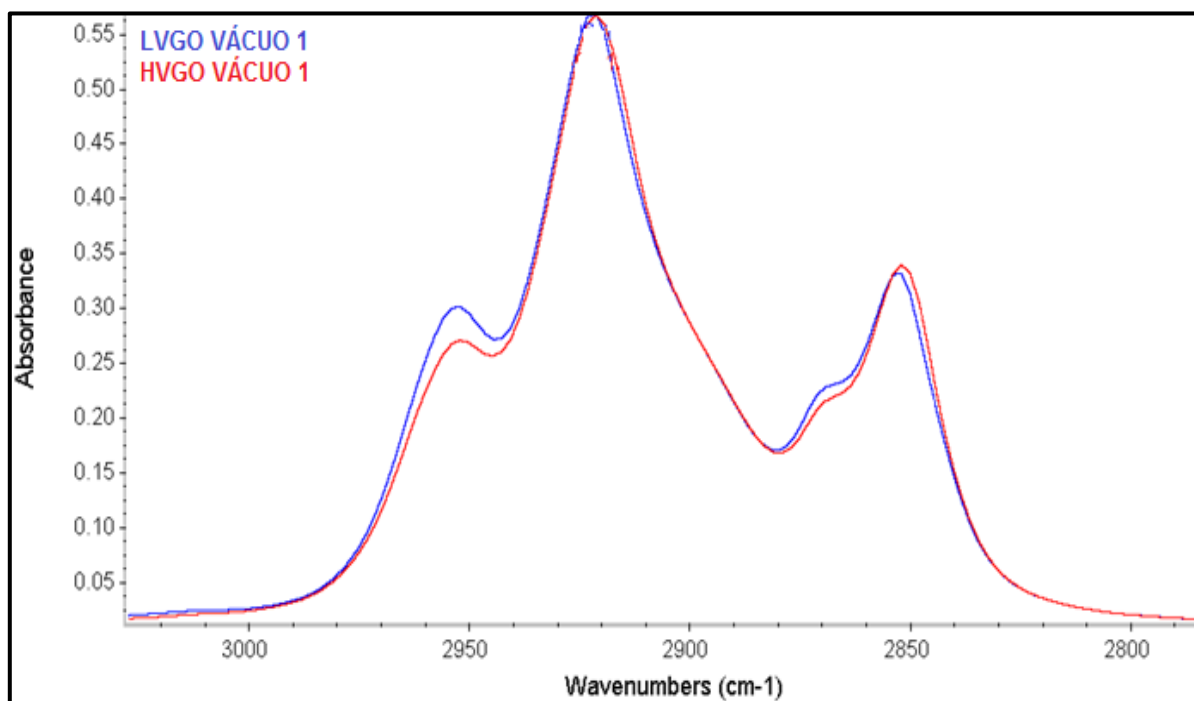


Figura 6.53: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm⁻¹ da Figura 6.52.

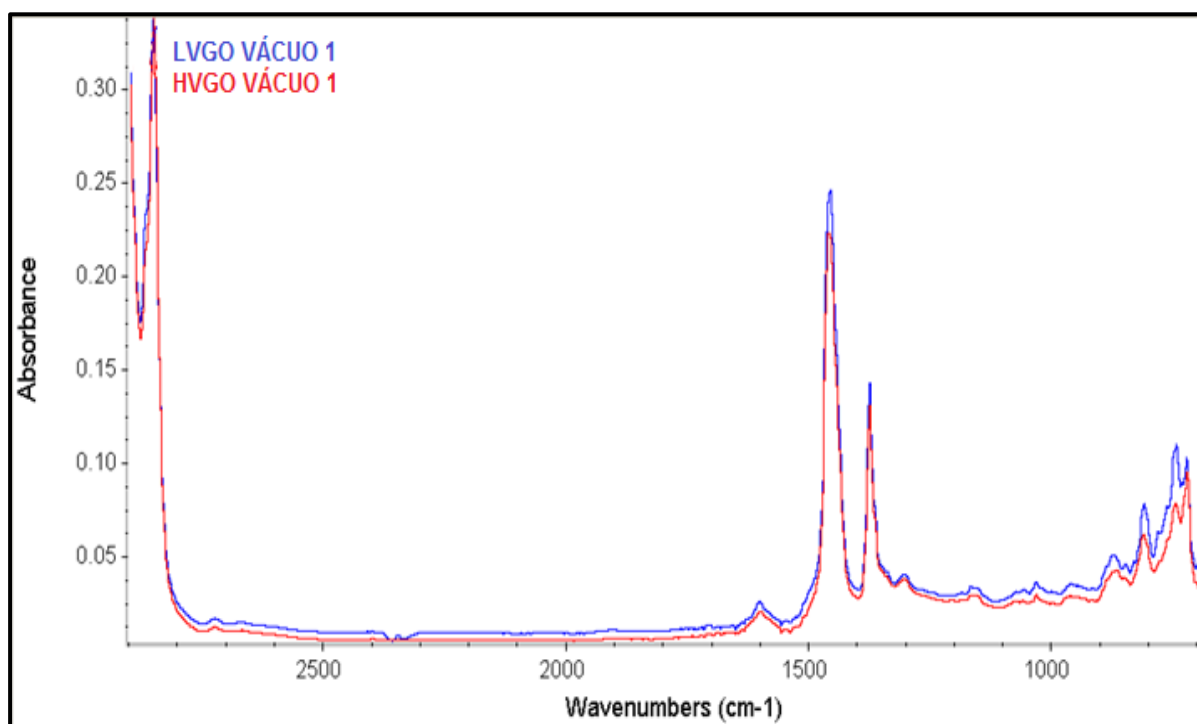


Figura 6.54: Ampliação da zona dos 2550 aos 650 cm⁻¹ da Figura 6.52.

Anexo 5 – Amostras de unidades processuais

Unidades de dessulfuração

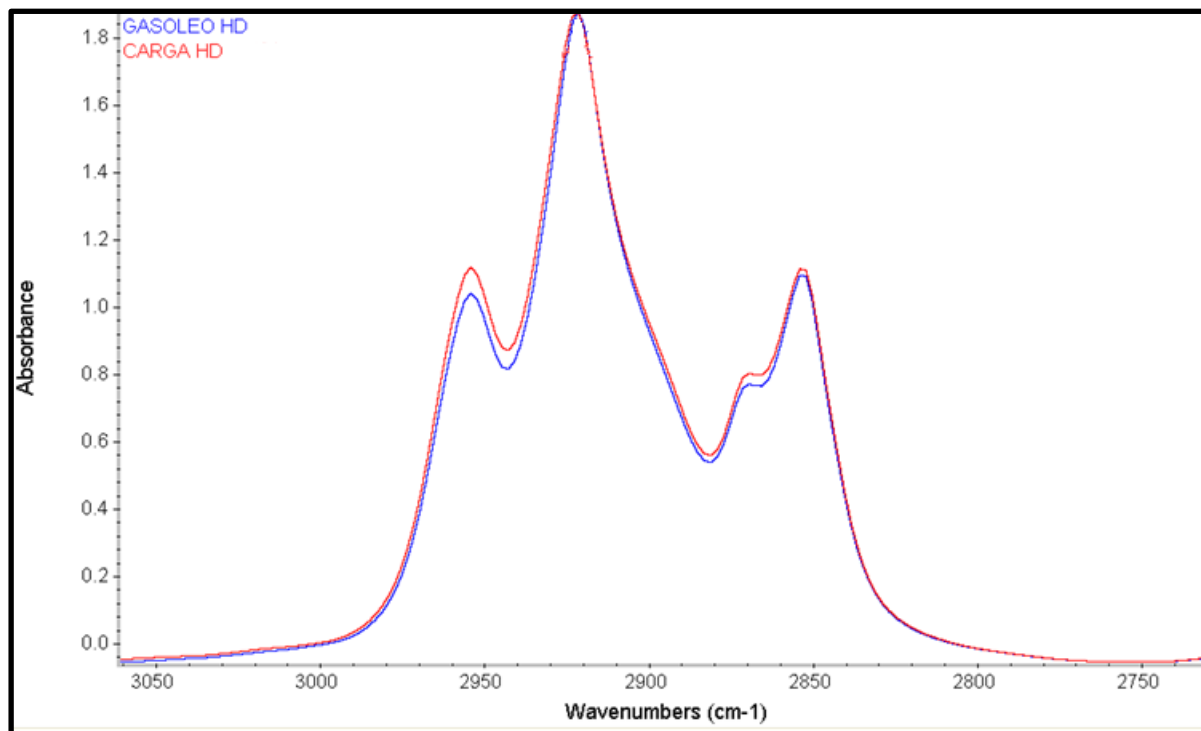


Figura 6.55: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm⁻¹ do espectro da entra e saída da dessulfuração HD.

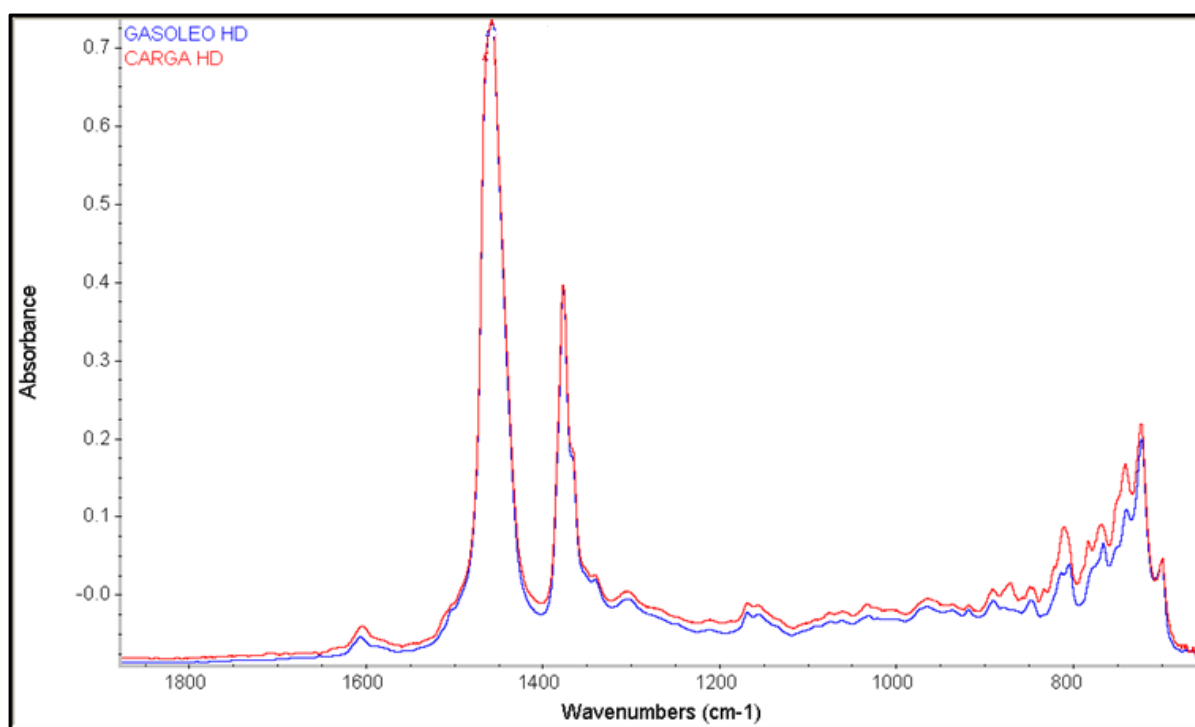


Figura 6.56: Ampliação da zona dos 1800 aos 650 cm^{-1} do espectro da entra e saída da dessulfuração HD

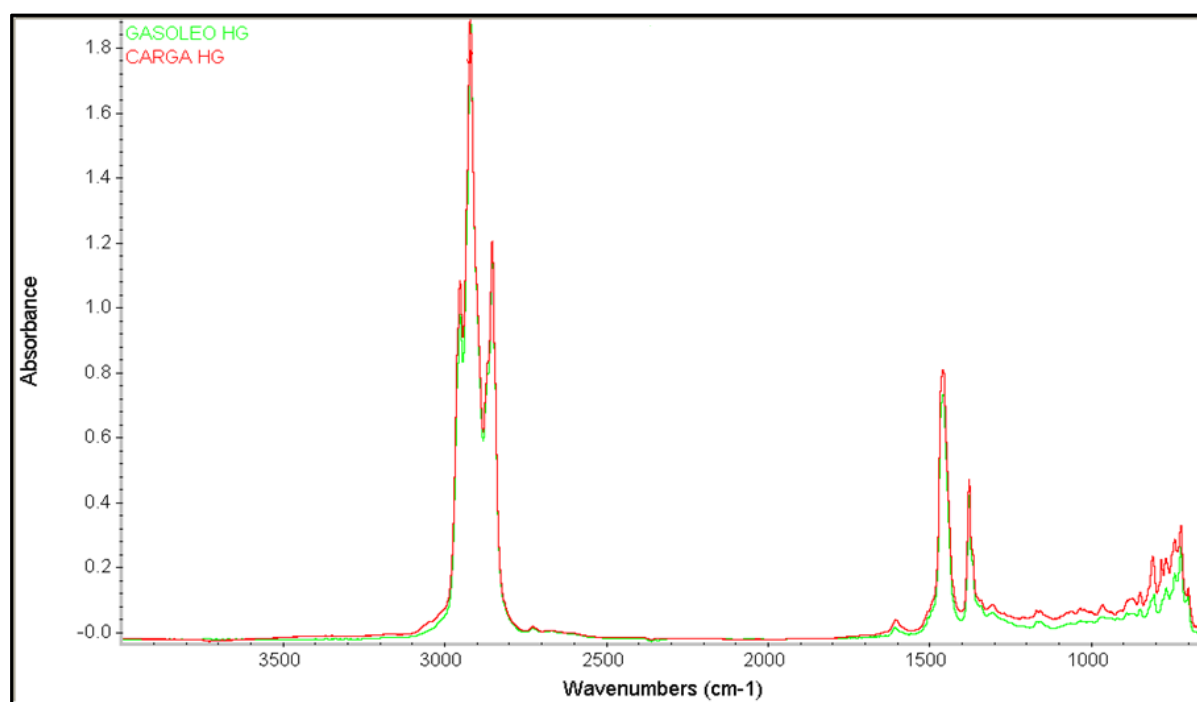


Figura 6.57: Espectro da entra e saída da dessulfuração HG

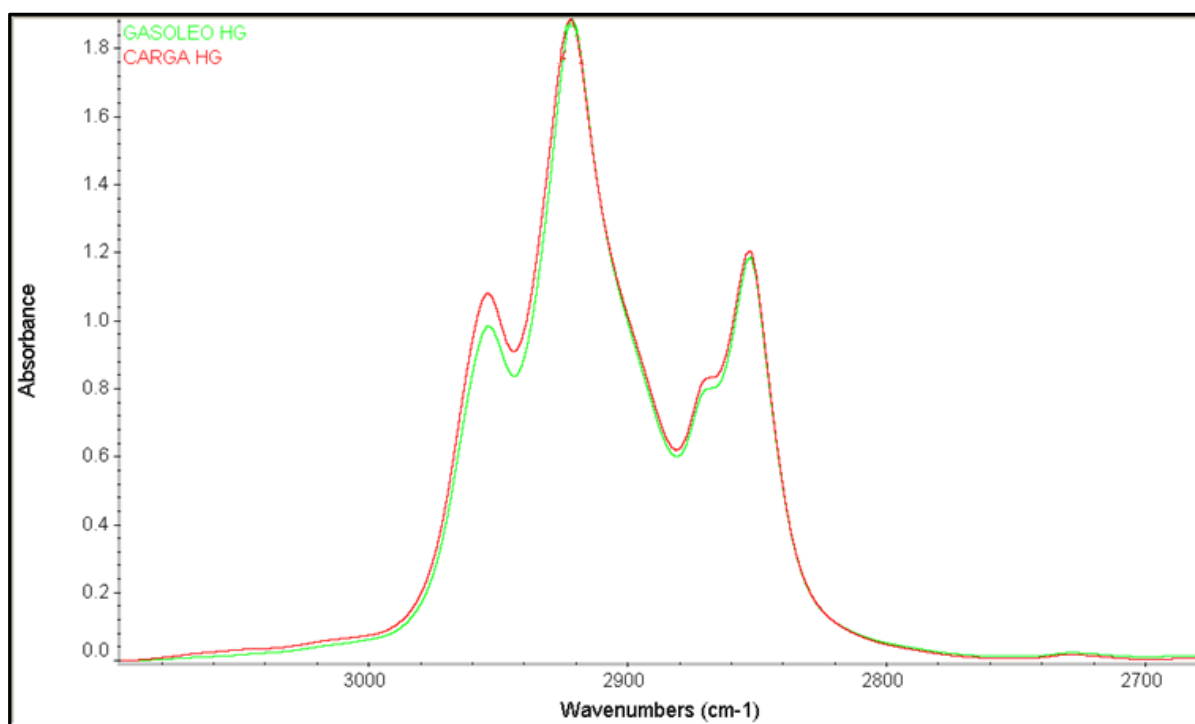


Figura 6.58: Ampliação da zona dos 3000 aos 2800 cm⁻¹ do espectro da entra e saída da dessulfuração HG

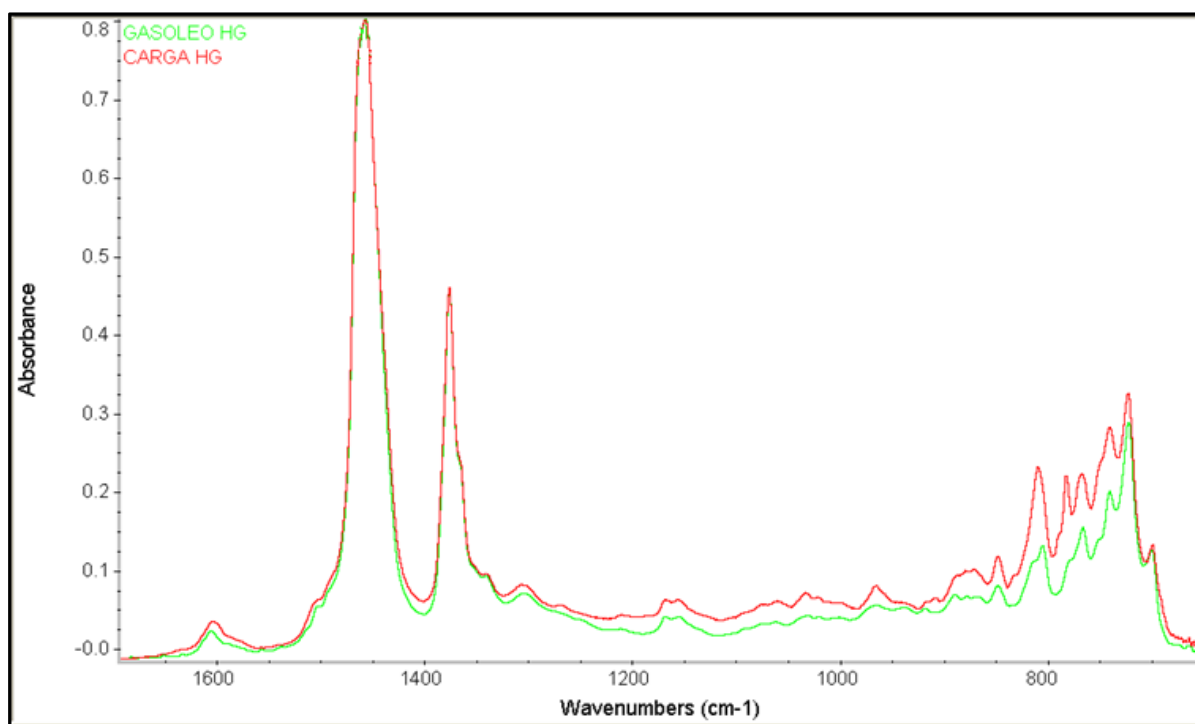


Figura 6.59: Ampliação da zona dos 1650 aos 650 cm⁻¹ do espectro da entra e saída da dessulfuração HG.

